

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-130929

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和57年(1982)8月13日
C 07 C 13/47		7248-4H	
43/115		7419-4H	発明の数 3
43/168		7419-4H	審査請求 未請求
43/18		7419-4H	
43/21		7419-4H	
49/313		7824-4H	
49/35		7824-4H	
49/792		7824-4H	
49/84		7824-4H ※	

(全 55 頁)

⑭ デカリン類

⑯ 特 願 昭56-206273
⑯ 出 願 昭56(1981)12月22日
優先権主張 ⑰ 1980年12月23日 ⑱ スイス(C
H)⑲ 9524/80-7
⑳ 発 明 者 マルティン・ペトルツイルカ
スイス国4303カイゼルアウクス

ト・フィオラベーク74
㉑ 出 願 人 エフ・ホフマン-ラ・ロシュ・
ウント・コンパニー・アクチエ
ンゲゼルシャフト
スイス国バーゼル・グレンツア
ーヘル・ストラツセ124-184
㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉
最終頁に続く

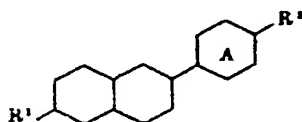
明 細 書

1 発明の名称

デカリン類

2 特許請求の範囲

1. 一般式



式中、環Aは芳香族であるか、またはトランス-1,4-置換されたシクロヘキサン環を表わし；R²はメチルまたは基-CH₂R'、-OR'、-CO-R'、-CN、-COOH、-CO-OR'、-CO-SR'もしくは-O-CO-R'の一つを表わし；R¹は水素、メチルまたは基-CH₂R、-ORもしくは-CH₂ORの一つを表わし、R²がメチルまたは基-CH₂R'、

-OR'もしくは-CO-R'の一つを表わす場合には、またR¹は-CN、-COOH、-CO-OR、-CO-SRまたは-O-CO-Rを表わし；R及びR'は直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わし；R¹及びR²は同一もしくは相異なる意味を有し；R¹及びR²は各々炭素原子12個までを含み、そして一併にして多くとも14個の炭素原子を含む、

の化合物。

2. R¹及びR'が直鎖状のアルキルを表わす特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3. R¹がメチルまたは基-CH₂Rもしくは-ORの一つを表わす特許請求の範囲第1項または2項記載の化合物。

4. R¹がメチルまたは基-CH₂Rを表わす特許請求の範囲第3項記載の化合物。

5. R²がメチルまたは基-CH₂R'、-OR'、

-CO-R'、-CN、-CO-OR' もしくは
-O-CO-R'の一つを表わす特許請求の範囲第1
～4項のいずれかに記載の化合物。

6. R² がメチルまたは基-CH₂R'、
-CO-R' もしくは-CN の一つを表わす特許請
求の範囲第5項記載の化合物。

7. 環Aが芳香族である特許請求の範囲第1
～6項のいずれかに記載の化合物。

8. R² が多くとも炭素原子9個、好ましく
は7個までを含む特許請求の範囲第1～7項のい
ずれかに記載の化合物。

9. R¹ が多くとも炭素原子9個、好ましく
は7個までを含む特許請求の範囲第1～8項のい
ずれかに記載の化合物。

10. R¹ がプロピル、ブチル、ペンチルま
たはヘプチルを表わし、そしてR² がシアノ、プ
ロピルまたはペンチルを表わす特許請求の範囲第

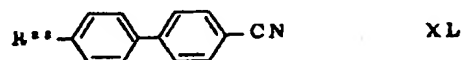
1～9項のいずれかに記載の化合物。

11. ラセミ型における特許請求の範囲第2
～10項のいずれかに記載の化合物。

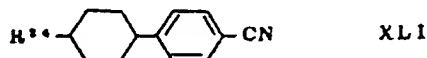
12. 液晶混合物における成分としての特許
請求の範囲第1項記載の式Iの化合物。

13. 少なくとも一つの成分が特許請求の範
囲第1項に定義した如き式Iの化合物である、少
なくとも二つの成分を含む液晶混合物。

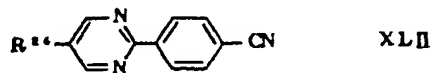
14. 1種またはそれ以上の特許請求の範囲
第1項に定義した如き式Iの化合物及び1種また
はそれ以上の一般式



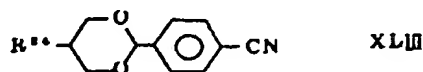
式中、R''は炭素原子2～7個を含む直鎖
状のアルキルまたはアルコキシ基を表わす、
の化合物及び/または一般式



式中、R''は炭素原子3～7個を含む直鎖
状のアルキル基を表わす、
の化合物及び/または一般式



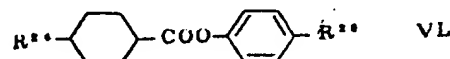
式中、R''は上記の意味を有する、
の化合物及び/または一般式



式中、R''は上記の意味を有する、
の化合物及び/または一般式

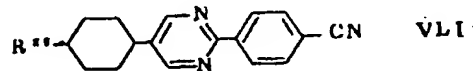


式中、R''は炭素原子2～7個を含む直鎖状
のアルキル基を表わす、
の化合物及び/または一般式

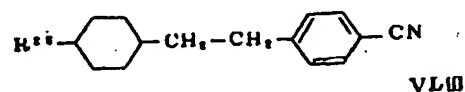


式中、R''は上記の意味を有し、そしてR''
はシアノまたは炭素原子1～3個を含む直鎖
状のアルコキシ基を表わす、

の化合物及び/または一般式



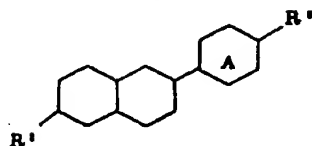
式中、R''は上記の意味を有する、
の化合物及び/または一般式



式中、R''は上記の意味を有する、

の化合物を含む特許請求の範囲第13項記載の液
品混合物。

15. 一般式

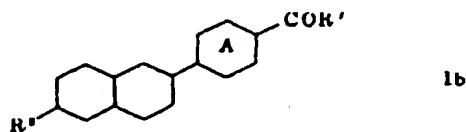


式中、環Aは芳香族であるか、またはトランス-1,4-置換されたシクロヘキサン環を
表わし；R²はメチルまたは基-CH₂R'、
-OR'、-CO-R'、-CN、-COOH、
-CO-OR'、-CO-SR'もしくは-O-CO-R
の一つを表わし；R¹は水素、メチルまたは
基-CH₂R、-ORもしくは-CH₂ORの一つ
を表わし、R²がメチルまたは基-CH₂R'、
-OR'もしくは-CO-R'の一つを表わす場
合、またR¹は-CN、-COOH、-CO-OR、

酸基を表わし、そしてA、R及びR'は上記
の意味を有する、

の化合物を還元し、存在し得る基R''を離脱させ、
得られるヒドロキシ基を基-O-CO-Rにエステル
化するか、または得られるヒドロキシメチル基
をカルボキシ基に酸化し、そして必要に応じて、
カルボキシ基を基-CO-OR、-CO-SR また
は-CNの一つに転化するか、

(b) R²が基-CH₂R'を表わし、そしてR¹
が基-CN、-COOH、-CO-OR、-CO-SR また
は-O-CO-Rの一つを表わす式Iの化合物を
製造するために、一般式



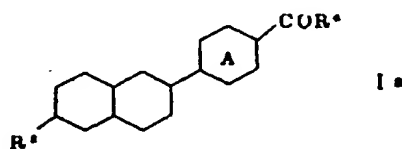
式中、R¹は基-COOH、-CO-ORまたは
-O-CO-Rの一つを表わし、そしてA、R

特開昭57-130929(3)

-CO-SR または-O-CO-Rを表わし；R
及びR'は直鎖状または分枝鎖状のアルキル
基を表わし；R¹及びR²は同一もしくは相
異なる意味を有し；R¹及びR²は個々に炭
素原子12個までを含み、そして一緒にして
多くとも14個の炭素原子を含む

の化合物を製造するにあたり、

(a) R²がメチルまたは基-CH₂R'を表わ
す式Iの化合物を製造するために、一般式

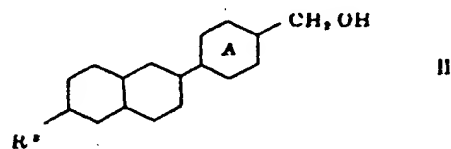


式中、R¹は水素、メチルまたは基-CH₂R、
-OR、-CH₂ORもしくは-CH₂OR'の一つ
を表わし、R''は水素またはアルキルを表わ
し、R'は容易に離脱させ得るアルコール保

及びR'は上記の意味を有する、

の化合物を還元し、そして必要に応じて、R''に
よつて表わされるカルボキシ基を基-CO-OR、
-CO-SRまたは-CNの一つに転化するか、

(c) R²がメチルを表わす式Iの化合物を製
造するために、一般式

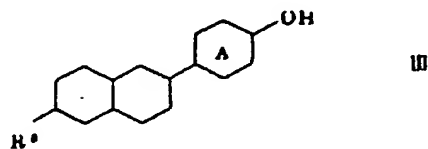


式中、R¹は水素、メチルまたは基-CH₂R、
-OR、-OR'、-CH₂ORもしくは-CH₂OR'
の一つを表わし、R''は容易に離脱させ得る
アルコール保護基を表わし、そしてA及びR
は上記の意味を有する、

の化合物のトリフェート還元し、存在し得る基R''
を離脱させ、そして得られるヒドロキシ基を基

-O-CO-R にエステル化するか、または得られるヒドロキシメチル基をカルボキシル基に酸化し、必要に応じて、カルボキシル基を基-CO-OR、-CO-SH または-CN の一つに転化するか、

(d) R^1 がアルコキシ基-OR' を表わす式 I の化合物を製造するために、一般式

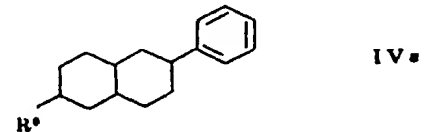


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基- CH_2R 、-OR、-OR'、- CH_2OR もしくは- CH_2OR' の一つを表わし、 R^2 は容易に離脱させ得るアルコール保護基を表わし、そしてA、R 及び R' は上記の意味を有する、

の化合物をエーテル化し、存在し得る基 R^2 を離脱させ、そして得られるヒドロキシ基を基

-O-CO-R にエステル化するか、または得られるヒドロキシメチル基をカルボキシル基に酸化し、必要に応じて、カルボキシル基を基-CO-OR、-CO-SH または-CN の一つに転化するか、

(e) R^1 がアルカノイル基-CO-R' を表わし、そして環Aが芳香族である式 I の化合物を製造するために、一般式

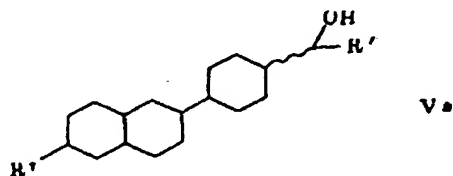


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基- CH_2R 、-OR、- CH_2OR 、-CO-OR もしくは-O-CO-R の一つであり、そしてR 及び R' は上記の意味を有する、

の化合物をルイス (Lewis) 酸、好ましくは三塩化アルミニウムの存在下において、カルボン酸ク

ロライド、プロマイドまたは無水物と反応させ、必要に応じて、 R^1 によつて表わされる基-CO-OR を加水分解し、そして必要に応じて、得られるカルボキシル基を基-CO-SH または-CN の一つに転化するか、

(f) R^1 がアルカノイル基-CO-R' を表わし、そして環Aがトランス-1,4-ジ置換されたシクロヘキサン環を表わす式 I の化合物を製造するために、一般式

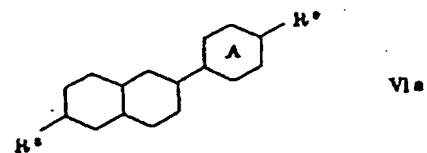


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基- CH_2R 、-OR、- CH_2OR 、-COOH、-CO-OR もしくは-O-CO-R を表わし、波線~~~~ は1

-ヒドロキシアルキル基がシス-またはトランス-配置をとり得ることを示し、そしてR 及び R' は上記の意味を有する、

の化合物を酸化し、必要に応じて、続いて塩基性条件下で平衡させ、基-O-CO-R から得られるヒドロキシ基を基-O-CO-R にエステル化するか、または必要に応じて、カルボキシル基を基-CO-OR、-CO-SH または-CN の一つに転化するか、

(g) R^1 がシアノ基を表わす式 I の化合物を製造するために、一般式

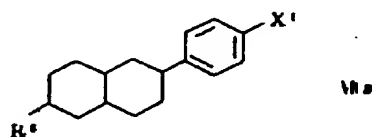


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基- CH_2R 、

—ORもしくは—CH₂ORの一つを表わし、R²は基—CONH₂または—CH=N—OHの一つを表わし、そしてA及びRは上記の意味を有する、

の化合物を脱水するか、

vi) R²がシアノ基を表わし、そして環Aが芳香族である式Iの化合物を製造するために、一般式

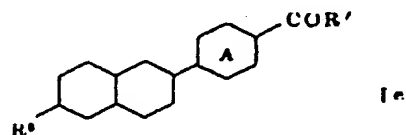


式中、R²は水素、メチルまたは基—CH₂R、—ORもしくは—CH₂ORの一つを表わし、X'は臭素またはヨウ素を表わし、そしてRは上記の意味を有する、

の化合物をシアン化銅(II)、シアン化ナトリウムまたはシアン化カリウムと反応させるか、

式中、R²は水素、メチルまたは基—CH₂R、—ORもしくは—CH₂ORの一つを表わし、そしてA、R及びR'は上記の意味を有する、
の化合物またはその反応性誘導体を式R'—XH（但し、R'はアルキルを表わし、そしてXは酸素または硫黄を表わす）の化合物またはその適切な塩でエステル化するか、

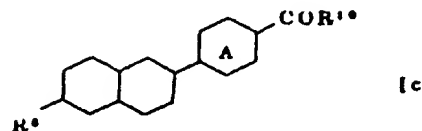
vi) R²がアルカノイルオキシ基—O—CO—R'を表わし、特にR'がメチルまたは第一アルキルを表わす式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、R²は水素、メチルまたは基—CH₂R、—ORもしくは—CH₂ORの一つを表わし、そしてA、R及びR'は上記の意味を有する、

特開57-130929(5)

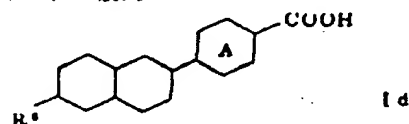
ii) R²がカルボキシ基を表わす式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、R²は水素、メチルまたは基—CH₂R、—ORもしくは—CH₂ORの一つを表わし、R'は水素またはメチルを表わし、そしてA及びRは上記の意味を有する、

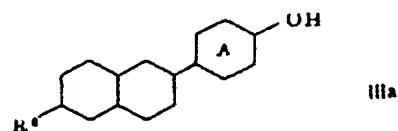
の化合物を酸化するか、

ii) R²がエステル基—CO—OR'または—CO—SR'の一つを表わす式Iの化合物を製造するために、一般式



の化合物を過酸と反応させるか、

ii) R²がアルカノイルオキシ基—O—CO—R'を表わす式Iの化合物を製造するために、一般式

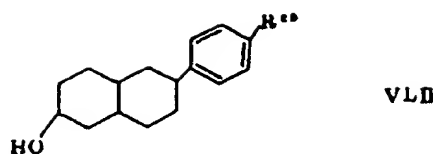


式中、R²は水素、メチルまたは基—CH₂R、—ORもしくは—CH₂ORの一つを表わし、そしてA、R及びR'は上記の意味を有する、
の化合物またはその適切な塩を式R'—COOH（但し、R'は上記の意味を有する）のカルボン酸またはその反応性誘導体でエステル化するか、

vi) 環Aが芳香族であり、R²がメチルまたは基—CH₂R'もしくは—OR'を表わし、そしてR'がアルカノイルオキシ基—O—CO—Rを表わす化合物を製造するために、一般式

3 発明の詳細な説明

本発明は一般式



式中、 R'' はメチルまたは基 $-\text{CH}_2\text{R}'$ または $-\text{OR}'$ の一つを表わす、

の化合物またはその適当な塩をエステル化するか、或いは

(ii) 環Aが芳香族であり、 R'' がメチルまたは基 $-\text{CH}_2\text{R}'$ もしくは $-\text{OR}'$ の一つであり、そして R' がアルコキシ基 $-\text{OR}$ を表わす式Iの化合物を製造するために、上記の一般式VLDの化合物をエーテル化することを特徴とする前記一般式Iの化合物の製造方法。

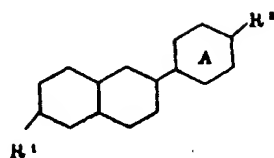
1.6. 電子-光学 (electro-optical) 装置のための特許請求の範囲第1項に定義した如き式Iの化合物の使用。

$-\text{CO}-\text{OR}$ または $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ を表わし; R 及び R' は直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わし; R^1 及び R^2 は同一もしくは相異なる意味を有し; R^1 及び R^2 は個々に炭素原子12個までを含み、そして一緒にして多くとも14個の炭素原子を含む、

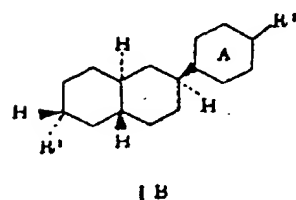
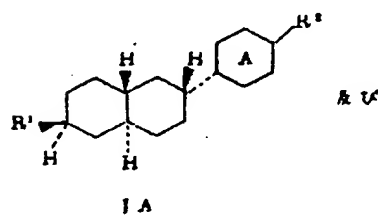
の新規な赤道的に (equatorially) 置換されたトランス-テカリンに関する。

また、本発明は上記式Iの化合物の製造方法、該化合物を含む液晶混合物並びに電子光学装置におけるその用途に関する。

本発明における化合物は少なくとも3個(または R^1 が水素と異なる際には4個)の不斉炭素原子を有する。式I(及びまた後記の出発物質に対して)用いたテカリン構造の表示は置換基の赤道配置をもつトランス-テカリンを表わす。従つて式Iには一般式



式中、環Aは芳香族であるか、またはトランス-1,4-置換されたシクロヘキサン環を表わし; R'' はメチルまたは基 $-\text{CH}_2\text{R}'$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{CO}-\text{R}'$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}-\text{OR}'$ 、 $-\text{CO}-\text{SR}'$ もしくは $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$ の一つを表わし; R^1 は水素、メチルまたは基 $-\text{CH}_2\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ の一つを表わし、 R^2 がメチルまたは基 $-\text{CH}_2\text{R}'$ 、 $-\text{OR}'$ もしくは $-\text{CO}-\text{R}'$ の一つを表わす場合、また R^1 は $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CO}-\text{OR}$ 、



式中、 R^1 、 R^2 及びAは上記の意味を有し、記号 \blacktriangleright は置換基または水素原子に対応する結合が上を指すこと(図面の上; β -配置)を示し、そして記号 \cdots は置換基または水素原子に対応する結合が下を指すこと(図面の下; α -配置)を示す、

の化合物が含まれる。

本発明における化合物は式 I A または I B の光学的活性化合物として、或いは式 I A 及び I B の対応する化合物の混合物、特に 1:1 混合物として存在し得る。R¹ 及び / または R² が光学的活性基を表わす場合、これらの 1:1 混合物は光学的活性である；その他は光学的不活性である。

本明細書に用いた「アルキル」なる語は直鎖状のみならずまた分枝鎖状のアルキル基も表わす。

「直鎖状のアルキル基」なる語は特定の炭素原子の数に応じて、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルを表わす。「分枝鎖状のアルキル基」なる語にはイソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、イソペンチル等が含まれる。「第一アルキル基」なる語は式 $\text{—CH}_2\text{R}^m$

セキ体) は一般にネマティック (nematic) 中間相を示す。

本発明における化合物は全て公知の液晶と混和可能であり、全て普通の電子-光学装置に用いることができ、一般に混合化合物の選択は特定の使用目的に依存する。しかしながら本発明における化合物は好ましくは誘電率の正の異方性 ($\epsilon_{11} > \epsilon_{22}$ 、但し ϵ_{11} は分子の縦軸に相対誘電率を表わし、 ϵ_{22} はこれに垂直な誘電率を表わす) を有するネマティック及びコレステリック混合物を製造する際に用いられる。

かかる混合物 (及び正の誘電異方性を有する化合物) は電場においてそれ自体、電場の方向と平行にその最も大きい誘電率の方向 (即ちその縦軸) で配向する。この効果はなかでも、ゾエー・エンテ・ハイルマイヤ (J. H. Hellmeier) 及びエル・エー・ザノニ (L. A. Zanoni) [Appli-

特開昭57-130929(7)

の基を表わし、ここに R^m はアルキルを表わす。

殊に上記の基-R 及び -R' には直鎖状のアルキル基及び式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—}(\text{CH}_2)_n\text{—}$ の基が含まれ、ここに n は 0~3 の整数を表わす、即ち sec-ブチル、2-メチルブチル、3-メチルペンチル及び 4-メチルヘキシルである。以下に用いた「アルコキシ」(—OR)、「アルカノイル」(—CO—R)、「アルコキシカルボニル」(—CO—OR)、「アルキルテオカルボニル」(—CO—SR) 及び「アルカノイルオキシ」(—O—CO—R) なる語の意味は、アルキルの上記の定義及び存在し得る特定の炭素原子数から明らかであろう。

本発明における活性化合物は液晶混合物の成分として特に価値があり、該化合物の大部分はそれ自体液晶特性を有し、光学的活性化合物は一般にコレステリック中間相 (cholesteric mesophase) を示し、そして光学的不活性化化合物 (ラ

ed Physics Letters **13**, 91 (1968)) により報告されている埋設分子 (embedded molecules) 及び液晶分子間の相互作用 [ゲスト-ホスト (guest-host) 相互作用] に用いられる。誘電場配向の更に重要な適用は、エム・シヤント (M. Schadt) 及びグリュュー・ヘルフリッヒ (W. Helfrich) [Applied Physics Letters **18**, 127 (1971)] によつて発見された回転セル (rotation cell) 並びに Molecular Crystals and Liquid Crystals **17**, 355 (1972) に記載されたケル・セル (Kerr cell) である。

電子-光学回転セルは本質的に透明な電極を有するコンデンサーであり、その誘電体は $\epsilon_{11} > \epsilon_{22}$ をもつネマティック結晶から生じる。液晶の分子の縦軸は電場のない状態ではコンデンサー・プレート間にねじれた状態で配列され、このねじれ構造

(twisting structure) は分子の与えられた壁配向 (wall orientation) によつて決定される。コンデンサー・プレートに電位を与えた際、分子はそれ自体が電場方向においてその縦軸に並い (即ちプレートの面に垂直)、これによつて偏光はもはや誘電体において回転しない (液晶はプレートの面に対して単軸的に垂直になる)。この効果は可逆的であり、そしてコンデンサーの光学的透過率を電氣的に調節するために用いることができる。

更に、誘電率の正の異方性をもつネマティック液晶のマトリックスにコレステリック物質 (または混合物全体が液晶性を保持する限り、一般に可溶性の光学的活性物質) を加えることにより、コレステリック混合物が誘導され、このものは電場に適用した際に、コレステリック-ネマティック相転位 (相一変換効果) を受けることが知られている。

混合物の閾値電位 (threshold potential) を広範囲に調節することができる。

R^1 または R^2 がカルコキシル基を表わす式 I の化合物は殊に大きな中間相範囲及び高い透明点を有するが、しかし同時にまた高い粘度を有する。一方、 R^1 が水素を表わす式 I の化合物は一般に液晶性ではない；しかしながらこれらの化合物は液晶混合物におけるドーピング剤として適しており、驚くべきことに、度々低融点を示す。

式 I の化合物の中で、 R 及び/または R' が存在する場合、これが直鎖状のアルキル基または式 $C_6H_5-CH(CH_2)_n-(CH_2)_m-$ 、但し n は 0~3 の整数を表わす、の基を表わすもの、更に多くとも R^1 及び R^2 の一つが分枝鎖状のアルキル基 R または R' を含むものが好ましい。 R 及び/または R' が存在する場合、これらが直鎖状のアルキル基を表わすものが特に好ましい。

コレステリック添加物の濃度を適当に選択することにより、かかる混合物はまた回転セル指示器の電子-光学特性を改善するために用いることができる。

驚くべきことに、式 I の化合物及び特に R^1 及び R^2 がアルキル基を表わす化合物は一般に大きな中間相範囲及び低粘度を示すことがわかった。更に本発明における化合物は良好な化学的安定性、容めな配向性及びわずかなスメクティック (smectic) 傾向を有することと特色がある。

誘電異方性は本質的に R^1 及び R^2 の性質に依存する。例えば R^1 及び R^2 の一つがシアノを表わす式 I の化合物は誘電率の高い正の異方性を有し、そして R^1 がアルキルを表わし、 R^2 がアルキルまたはアルカノイルを表わす化合物は誘電率の小さな異方性を有している。従つて式 I の化合物を適当に選択することにより、使用するセルの

式 I の化合物において、 R^1 によつて表わされる好ましい基はメチル並びに基 $-CH_2R$ 及び $-OR$ であり、* 特にメチル及び基 $-CH_2R$ である。 R^2 によつて表わされる基の中で、メチル並びに基 $-CH_2R'$ 、 $-OR'$ 、 $-CO-R'$ 、 $-CN$ 、 $-COOR'$ 及び $-O-CO-R'$ が好ましく、特にメチル並びに基 $-CH_2R'$ 、 $-CN$ 及び $-CO-R'$ が好ましい。基 A は好ましくは芳香族である。更に炭素原子 9 個までを含む基 R^1 または R^2 が好ましい。特に好ましい R^1 はプロピル、ブチル、ペンチル及びヘプチルであり、そして特に好ましい R^2 はシアノ、プロピル及びペンチルである。

更に、式 I A の化合物及び対応する式 I B の化合物の混合物、特に 1 : 1 混合物として存在する式 I の化合物が原則として好ましい。従つて式 I の光学的不活性 (ラセミ) 化合物が特に好ましい。

式 I の好ましい化合物の例として次のものを挙げる事ができる：

(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
メチルフエニル) - 6β-ベンチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
メチルフエニル) - 6β-ヘプチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
エチルフエニル) - 6β-プロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
エチルフエニル) - 6β-ベンチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
プロピルフエニル) - 6β-プロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
プロピルフエニル) - 6β-ベンチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
プロピルフエニル) - 6β-ヘプチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
ブチルフエニル) - 6β-プロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
ブチルフエニル) - 6β-ベンチルナフタレン、

チルナフタレン、

(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-プロピルシクロヘキシル) - 6β-ブ
ロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-プロピルシクロヘキシル) - 6β-ベ
ンチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-プロピルシクロヘキシル) - 6β-ヘ
ブチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-ベンチルシクロヘキシル) - 6β-メ
チルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-ベンチルシクロヘキシル) - 6β-ブ
ロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ

ブチルフエニル) - 6β-ベンチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
ベンチルフエニル) - 6β-プロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
ベンチルフエニル) - 6β-ベンチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
ベンチルフエニル) - 6β-ヘプチルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(p-
ヘプチルフエニル) - 6β-プロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-メチルシクロヘキシル) - 6β-ブ
ロピルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-メチルシクロヘキシル) - 6β-ベン
チルナフタレン、
(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-メチルシクロヘキシル) - 6β-ヘブ

ンス-4-ベンチルシクロヘキシル) - 6β-ベ
ンチルナフタレン、

(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-ベンチルシクロヘキシル) - 6β-ヘ
ブチルナフタレン、

(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-2α-(トラ
ンス-4-ヘプチルシクロヘキシル) - 6β-ブ
ロピルナフタレン、

4' - [(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-6β-
メチル-2α-ナフチル] バレロフェノン、

4' - [(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-6β-
メチル-2α-ナフチル] バレロフェノン、

4' - [(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-6β-
エチル-2α-ナフチル] バレロフェノン、

4' - [(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-6β-
プロピル-2α-ナフチル] アセトフェノン、

4' - [(4aαH, 8aβH) - テカヒドロ-6β-

プロピル-2 α -ナフテル)プロピオフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 プロピル-2 α -ナフテル]アチロフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 プロピル-2 α -ナフテル]パレロフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 プロピル-2 α -ナフテル]ヘキサノフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 プロピル-2 α -ナフテル]ヘプタノフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 ナフテル-2 α -ナフテル]パレロフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 ベンチル-2 α -ナフテル]アセトフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 ベンチル-2 α -ナフテル]プロピオフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 ベンチル-2 α -ナフテル]アチロフェノン、

ンス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -
 ナフテルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-アセチルシクロヘキシル)-6 β -ベ
 ンチルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -
 ベンチルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-アチルシクロヘキシル)-6 β -ベ
 ンチルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-パレリルシクロヘキシル)-6 β -ベ
 ンチルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-ヘプタノイルシクロヘキシル)-6 β -
 ベンチルナフタレン、

特開昭57-130929 (10)

4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 ベンチル-2 α -ナフテル]パレロフェノン、
 4'-[(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-6 β -
 ヘプチル-2 α -ナフテル]プロピオフェノン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-アセチルシクロヘキシル)-6 β -プ
 ロピルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -
 プロピルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-パレリルシクロヘキシル)-6 β -プ
 ロピルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-ヘプタノイルシクロヘキシル)-6 β -
 プロピルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ

(4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(トラ
 ンス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ヘ
 プチルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(p-
 エトキシフェニル)-6 β -ベンチルナフタレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(p-
 プロピオキシフェニル)-6 β -ベンチルナフ
 タレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(p-
 ナフチルオキシフェニル)-6 β -プロピルナフ
 タレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(p-
 ナフチルオキシフェニル)-6 β -ベンチルナフ
 タレン、
 (4 α H, 8 β H)-デカヒドロ-2 α -(p-
 ヘキシルオキシフェニル)-6 β -プロピルナフ
 タレン、

(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ブチルオキシシクロヘキシル)-6 β -プロピルナフタレン、

(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ブチルオキシシクロヘキシル)-6 β -ペンチルナフタレン、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -メチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -エチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ブチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -

ヘキシル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ヘブチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -メチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボニトリル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -エチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボニトリル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボニトリル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ブチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボニトリル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]シクロヘ

キサカルボニトリル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ヘブチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボニトリル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]-安息香酸、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]-安息香酸、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボン酸、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサカルボン酸、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]-安息香酸メチルエステル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]-安息香酸メチルエステル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]-安息香酸エチルエステル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]-安息香酸プロピルエステル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ヘブチル-2 α -ナフチル]-安息香酸メチルエステル、

p-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]-安息香酸メチルチオエステル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサ

ンカルボン酸メチルエステル、

トランス-4-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]シクロヘキサンカルボン酸プロピルエステル、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]フェニルアセテート、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]フェニルアセテート、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]フェニルプロピオネート、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]フェニルブタレート、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ヘプチル-2 α -ナフチル]フェニルアセテート、

トランス-4-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]シクロ

ンズ-4-ベンチルシクロヘキシル]ナフタレン、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-パレリルシクロヘキシル)ナフタレン、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(p-プロピルフェニル)-6 β -ナチルオキシナフタレン、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(p-ベンチルフェニル)-6 β -ナチルオキシナフタレン、

4'-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ナチルオキシ-2 α -ナフチル]アセトフェノン、

4'-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ナチルオキシ-2 α -ナフチル]パレロフェノン、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(p-ナチルオキシフェニル)-6 β -ナチルオキシナフタレン、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -

ヘキシルアセテート、

トランス-4-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]シクロヘキシルブタレート、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(p-プロピルフェニル)ナフタレン、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(p-ベンチルフェニル)ナフタレン、

4'-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -ナフチル]プロピオフェノン

4'-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -ナフチル]パレロフェノン、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 β -(p-ナチルオキシフェニル)ナフタレン、

(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-2 α -(トラ

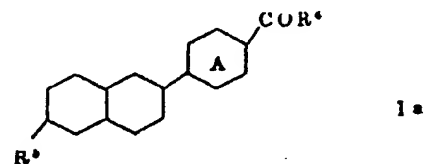
エトキシ-2 α -ナフチル)ベンゾニトリル、

p-[(4 α H, 8 α /H)-デカヒドロ-6 β -ナチルオキシ-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル、

並びにその光学的対象体及びラセミ体。

式Iの化合物は本発明に従い、

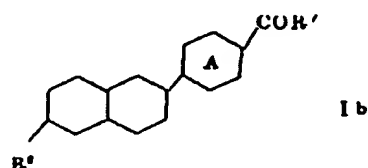
(a) R¹ がメチルまたは基-CH₂R' を表わす式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、R¹ は水素、メチルまたは基-CH₂R、-OR、-CH₂ORもしくは-CH₂OR²の一つを表わし、R² は水素またはアルキルを表わし、R³ は容易に離脱させ得るアルコール保護基を表わし、そしてA、R⁴及びR'は上記の意味を有する。

の化合物を還元し、存在し得る基 R'' を離脱させ、得られるヒドロキシ基を基 $-O-CO-R$ にエステル化するか、または得られるヒドロキシメチル基をカルボキシ基に酸化し、そして必要に応じて、カルボキシ基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化するか、

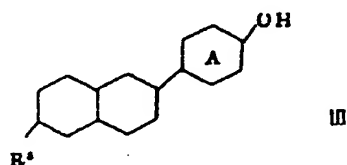
(b) R^2 が基 $-CH_2R'$ を持ち、そして R^1 が基 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-O-CO-R$ の一つをもち式 I の化合物を製造するために、一般式



式中、 R^1 は基 $-COOH$ 、 $-CO-OR$ または $-O-CO-R$ の一つをもち、そして A、 R 及び R' は上記の意味を有する、

るヒドロキシメチル基をカルボキシ基に酸化し、必要に応じて、カルボキシ基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化するか、

(d) R^2 がアルコキシ基 $-OR'$ をもち式 I の化合物を製造するために、一般式

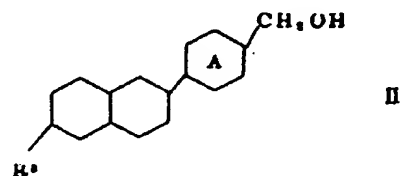


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ 、 $-OR'$ 、 $-CH_2OR$ もしくは $-CH_2OR'$ の一つをもち、 R'' は容易に離脱させ得るアルコール保護基をもち、そして A、 R 及び R'' は上記の意味を有する、

の化合物をエーテル化し、存在し得る基 R'' を離脱させ、そして得られるヒドロキシ基を基 $-O-CO-R$ にエステル化するか、または得られ

の化合物を還元し、そして必要に応じて、 R^2 によつて置換されるカルボキシ基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化するか、

(c) R^2 がメチルをもち式 I の化合物を製造するために、一般式

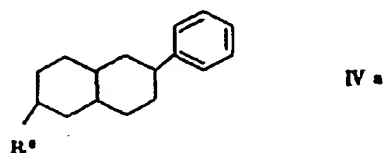


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ 、 $-OR'$ 、 $-CH_2OR$ もしくは $-CH_2OR'$ の一つをもち、 R'' は容易に離脱させ得るアルコール保護基をもち、そして A 及び R は上記の意味を有する、

の化合物のトリレートを還元し、存在し得る基 R'' を離脱させ、そして得られるヒドロキシ基を基 $-O-CO-R$ にエステル化するか、または得られ

るヒドロキシメチル基をカルボキシ基に酸化し、必要に応じてカルボキシ基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化するか、

(e) R^2 がアルカノイル基 $-CO-R'$ をもち、そして環 A が芳香族である式 I の化合物を製造するために、一般式

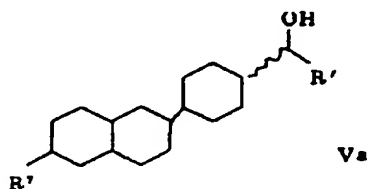


式中、 R^1 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ 、 $-CH_2OR$ 、 $-CO-OR$ もしくは $-O-CO-R$ の一つであり、そして R 及び R' は上記の意味を有する、

の化合物をルイス (Lewis) 酸、好ましくは三塩化アルミニウムの存在下に於いて、カルボン酸

ロライド、ブロマイドまたは無水物と反応させ、必要に応じて、 R^1 によつて置換される基 $-CO-OR$ を加水分解し、そして必要に応じて、得られるカルボキシル基を基 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化するか、

(f) R^2 がアルカノイル基 $-CO-R'$ を表わし、そして環 A がトランス-1, 4-二置換されたシクロヘキサン環を表わす式 I の化合物を製造するために、一般式

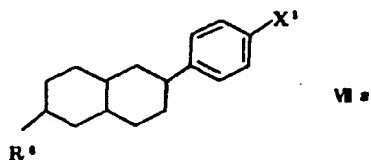


式中、 R^7 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ 、 $-CH_2OR$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-OR$ もしくは $-O-CO-R$ を表わし、波線 \sim

R^8 は基 $-CONH_2$ または $-CH=N-OH$ の一つを表わし、そして A 及び R は上記の意味を有する、

の化合物を脱水するか、

(g) R^3 がシアノ基を表わし、そして環 A が芳香族である式 I の化合物を製造するために、一般式



式中、 R^8 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わし、 X^1 は臭素またはヨウ素を表わし、そして R は上記の意味を有する、

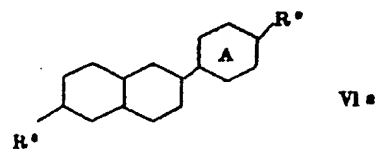
の化合物をシアン化銅(II)、シアン化ナトリウムまたはシアン化カリウムと反応させるか、

特開昭57-130929 (14)

は 1-ヒドロキシアルキル基がシス-またはトランス-配置をとり得ることを示し、そして R 及び R' は上記の意味を有する、

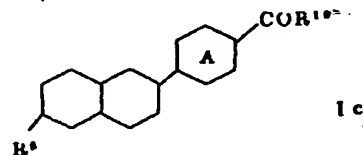
の化合物を酸化し、必要に応じて、続いて塩基性条件下で平衡させ、基 $-O-CO-R$ から得られるヒドロキシ基を基 $-O-CO-R$ にエステル化するか、または必要に応じて、カルボキシル基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化するか、

(h) R^4 がシアノ基を表わす式 I の化合物を製造するために、一般式



式中、 R^4 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わし、

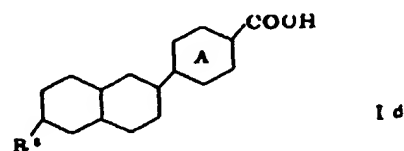
(i) R^5 がカルボキシル基を表わす式 I の化合物を製造するために、一般式



式中、 R^5 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わし、 R^{10} は水素またはメチルを表わし、そして A 及び R は上記の意味を有する、

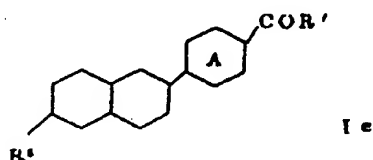
の化合物を酸化するか、

(j) R^6 がエステル基 $-CO-OR'$ または $-CO-SR'$ の一つを表わす式 I の化合物を製造するために、一般式

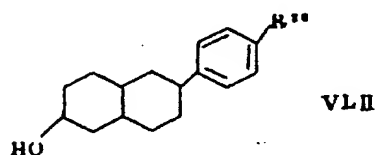


式中、 R^2 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わし、
 そしてA、R及び R^1 は上記の意味を有する、
 の化合物またはその反応性誘導体を式 $R'-XH$
 (但し、 R' はアルキルを表わし、そしてXは酸
 素または硫黄を表わす)の化合物またはその適当
 な塩でエステル化するか、

(k) R^2 がアルカノイルオキシ基 $-O-CO-R'$
 を表わし、特に R' がメチルまたは第一アルキル
 を表わす式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^2 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わし、そ
 してA、R及び R^1 は上記の意味を有する、



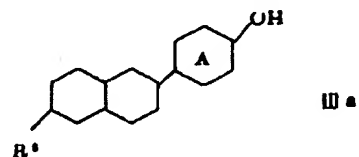
式中、 R^1 はメチルまたは基 $-CH_2R'$ または
 $-OR'$ の一つを表わす、
 の化合物またはその適当な塩をエステル化するか、
 或いは

(n) 環Aが芳香族であり、 R^2 がメチルまた
 は基 $-CH_2R'$ もしくは $-OR'$ の一つであり、そ
 して R^1 がアルコキシ基 $-OR$ を表わす式Iの化
 合物を製造するために、上に示した一般式VLII
 の化合物をエーテル化する、
 ことによつて製造することができる。

上記の出発物質における基R及び R^1 に存在し
 得る炭素原子数は式Iによつて定義された生成物
 の定義から明らかである。

の化合物を過酸と反応させるか、

(ii) R^2 がアルカノイルオキシ基 $-O-CO-R'$
 を表わす式Iの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^2 は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、
 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わし、そ
 してA、R及び R^1 は上記の意味を有する、
 の化合物またはその適当な塩を式 $R'-COOH$
 (但し、 R' は上記の意味を有する)のカルボン
 酸またはその反応性誘導体でエステル化するか、

(m) 環Aが芳香族であり、 R^2 がメチルまた
 は基 $-CH_2R'$ もしくは $-OR'$ を表わし、そして
 R^1 がアルカノイルオキシ基 $-O-CO-R$ を表わ
 す化合物を製造するために、一般式

基 R^2 に対して用いた「容易に離脱させ得るア
 ルコール保護基」なる語には、アルコキシ基に影
 響を及ぼさぬ条件下で離脱させ得るアルコール保
 護基が含まれる。 R^2 によつて表わされるかかる
 基の好ましい例はベンジル基及びテトラヒドロピ
 ラニル基[Adv. Org. Chem. 3 (1963) 216]、
 式 $-CH_2OCH_3$ の基[J. Amer. Chem. Soc. 99, 1275 (1977)]及び $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$
 の基(Tetrahedron Letters 1976,
 809)、1-ナチル-2-メチル-シリル基[J.
 Amer. Chem. Soc. 94, 6190 (1972)]等
 である。ベンジル基は例えば触媒的水素添加(環
 Aが芳香族である式I aの化合物の水素添加に対
 して後記の如き同一条件下)によつて離脱させる
 ことができる；パラジウム/炭素が好ましい触媒
 である。基 $-CH_2OCH_3$ 、テトラヒドロピラニル
 基及び1-ナチル-2-メチル-シリル基は強酸例

例えば硫酸、塩化水素酸、p-トルエンスルホン酸等との反応によつて除去することができる。基 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ の除去は例えば窒素で塩化メチレン中の臭化亜鉛(II)または塩化チタン(IV)との反応によつて行うことができる。また1-ブチル-ジメチル-シリル基はフルオリド、好ましくはアルカリ金属フルオリドまたはナトラアルキルアンモニウムフルオリド、例えばフッ化カリウム、ナトラブチルフッ化アンモニウム等との反応によつて離脱させることができる。上記の保護基の導入は例えば保護するアルコールを、必要に応じて塩基の存在下において、ベンジルアルコール、ジヒドロピラン、クロロメチルエーテル、 β -メトキシエトキシメチルクロライド、1-ブチル-ジメチル-シリルクロライド等と反応させて行うことができる。アルコール保護基の導入及び離脱に関する詳細な説明は前記の文献に

記載されている。

本方法(II)に従い、式Iaの化合物におけるカルボニル基のメチレン基への還元はそれ自体公知の方法によつて行うことができる。例えば式Iaの化合物を塩基(例えば水酸化カリウム、ナトリウムエチレート、カリウム1-ブチレート等)の存在下において、不活性有機溶媒例えばジメチルスルホキシドまたはアルコール(例えばエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)中にてヒドラゾンと反応させることができ、続いて生じたヒドラゾンを分解することができる。一般にヒドラゾンは昇温下(例えば約200℃)でのみ分解される。しかしながら、溶媒としてジメチルスルホキシドを用いる場合、この分解は度々室温で容易に起こる。好ましい具体例としては、還元をハンダーミンロン(Huang-Minlon)法に従つて、即ちヒドラゾン水和物及び水酸化カリ

ウムと共に、水と混和し得る高沸点溶媒(例えばジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール)中にてケトンまたはアルデヒドを昇温下で加熱し、次いでヒドラゾンが分解するまで水を留去し、還元が終了するまで昇温下で沸騰を続けることによつて行われる。

更に式Iaの化合物の還元方法は該化合物をアルカンチオールまたはアルカンジチオール(例えばエタントール、1,3-プロパンジチオール、エタンジチオール等)と反応させ、次いで生じたチオケタールをラネーニッケルによる触媒的水素添加で離脱させることからなる。好ましいチオールは1,3-プロパンジチオール及び特にエタンジチオールであり、このものは環式チオケタールを生じる。チオケタールの生成は例えば三フッ化ホウ素エチレートによつて触媒することができる。有利には、チオケタールの製造及び水素添加

は不活性有機溶媒例えばジエチルエーテル、ジオキサン、塩化メチレン等中にて行われる；しかしながら、用いるチオールが液体である場合、このものは同時に溶媒としての役割を果たすことができる。圧力及び温度は臨界的ではない。大気圧及び室温が有利に用いられる。

更に、式Iaのアルデヒド及びケトンをアルコールに還元することができる(例えばジエチルエーテル中の水素化リチウムアルミニウム、エタノールまたは水中の水素化ホウ素ナトリウム、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン中の水素化ホウ素リチウム等による)、このものを対応するトシレートに転化させることができ、このトシレートを還元的に離脱させることができる。トシレートの製造は不活性有機溶媒例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、シクロヘキサン、四塩化炭素等中で有利に行われる。トシ

ルクロライドが好ましい試薬である。この反応で遊離する塩化水素を結合させるために、酸結合剤（例えば第三級アミンまたはピリジン）が有利に用いられる。酸結合剤を大過剰量で用いることが好ましく、従つてこのものが同時に溶媒としての役割を果たすことができる。トシレート、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン中の水素化リチウムアルミニウムを用いて行うことが好ましい。この反応に対する温度及び圧力は臨界的ではない；大気圧及び室温乃至室温温度が有利に用いられる。

また環Aが芳香族である式Iの化合物はそれ自体公知の方法においてクレメンセン (Clemmensen) 還元によつて直接式Iの化合物に還元することができる。この方法によれば、ケトンを実質的に水素化し、塩酸と共に且つ必要に応じて不活性有機溶媒例えばエタノール、酢酸、シ

オキサン、トルエン等と共に還流下で加熱する。

更に、環Aが芳香族である式Iの化合物は触媒的水素添加によつて直接式Iの化合物に還元することができる。この水素添加は通常の水素添加触媒例えば必要に応じて不活性担体物質に担持させたパラジウム、白金、ランタニウム等を用いて行うことができる。パラジウム及び白金が好ましい触媒である。使用する溶媒は全ての不活性有機溶媒例えば飽和アルコール、エーテル、エステル、カルボン酸等（例えばエタノール、シオキサン、酢酸エチルまたは水酢酸）であることができる。温度及び圧力はこの反応においては臨界的ではない。室温乃至混合物の沸点間の温度及び約1～約5気圧の圧力が有利に用いられる。

R^1 が水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ もしくは $-CH_2OR$ の一つを表わす式Iの化合物は上記の還元によつて対応する式Iの化合物に直

接還元することができる。 R^1 が基 $-OR^2$ または $-CH_2OR^2$ の一つを表わす式Iの化合物を更に反応させ、 R^2 によつて表わされたアルコール保護基の脱離によつて前記の如きアルコールを生成させ、次に得られたヒドロキシ基を基 $-O-CO-R$ にエステル化するか、または得られたヒドロキシメチル基をカルボキシ基に酸化し、そして必要に応じてカルボキシ基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-SR$ または $-CN$ の一つに転化する。

得られたヒドロキシ基のエステル化は、対応するアルコールまたは塩基とその塩（例えばナトリウム塩）をそれ自体公知の方法においてアルカンカルボン酸またはその反応性誘導体（例えば無水物または酸ハライド）と反応させることによつて行うことができる。アルコールとカルボン酸との反応は不活性有機溶媒の存在下においてまたは該溶媒なしに、触媒量の強酸（例えば硫酸またはハ

ロゲン化水素酸）の存在下において有利に行われる。しかしながら、またこの反応はN、N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド及び4-(ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において行うこともできる。しかしながら、好ましい方法はアルコールと酸塩化物との反応である。この反応は不活性有機溶媒例えばエーテル（例えばジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン）、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素等中にて有利に行われる。反応中に遊離する塩化水素を結合させるために、酸結合剤（例えば第三級アミン、ピリジン等）を用いることが有利である。好ましくは酸結合剤を大過剰量で用い、かくしてこのものが同時に溶媒としての役割を果たすことができる。温度及び圧力は臨界的でなく、一般にこの反応は大気圧及び室温乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。

得られたヒドロキシメチル基のカルボキシ基への酸化はそれ自体公知の方法において、例えば酸化銀、三酸化クロムまたはクロム酸、好ましくはジョーンズ(Jones)試薬またはピリジウムクロム酸を用いて行うことができる。この反応はかかる酸化に通常用いられる条件下で行うことができる。

得られた酸(R^1 がカルボキシ基を表わし、そして R^2 がアルキル基を表わす式Iの化合物)または対応するハライドもしくは無水物をアルカノールもしくはアルカンチオールまたはその適當な塩でエステル化して R^1 が基 $-CO-OR$ または $-CO-OR$ を表わし、そして R^2 がアルキルを表わす式Iの化合物の生成は、前記のエステル化と同様の方法において行うことができる。酸ハライド及び無水物はそれ自体公知の方法において製造することができる；例えば酸塩化物は酸と三塩

化リン、五塩化リン、塩化チオニルとの反応によつて得られ、無水物は酸と酢酸無水物、塩化アセチル、エチルクロロホルメート等との反応によつて得られる。チオエステルを製造する際に特に好ましい方法は対応する酸をカルボニルジイミダゾールと反応させ、次いでアルカンチオールでエステル化することからなる。またメチルエステルは対応するカルボン酸を不活性有機溶媒、好ましくはジエチルエーテル中にてジアゾメタンと反応させることによつて得ることができる。

得られた酸の対応するニトリル(R^1 がシアノを表わし、そして R^2 がアルキルを表わす式Iの化合物)への転化はそれ自体公知の方法において、酸をアミドに転化し、次いで該アミドを脱水することによつて行うことができる。

該アミドはまず酸を酸ハライドまたは無水物に転化することによつて有利に製造される。酸を、

必要に応じてトリエチルアミンまたはピリジンの如き塩基の存在下において、不活性有機溶媒中で塩化チオニル、五塩化リン、エチルクロロホルメート等と反応させ、次いで生じた酸塩化物または混成無水物をアンモニアと反応させて対応するアミドを生成させることが好ましい。この反応に關しては温度及び圧力は臨界的ではない；大気圧及び約0℃乃至室温間の温度が有利に用いられる。

得られたアミドの脱水は適當な脱水剤、例えばオキシ塩化リン、五酸化リン、塩化チオニル、酢酸無水物または特にベンゼンスルホンクロライド等を用いて行うことができる。この脱水は不活性有機溶媒例えば炭化水素またはハロゲン化された炭化水素中にて、必要に応じて酢酸ナトリウム、ピリジンまたはトリエチルアミンの如き塩基の存在下において行われる。しかしながらまた、有機溶媒を用いずに行うこともできる。必要に応じて

塩基は、このものが反応温度で液体である限り、溶媒としての役割を果たすことができる。反応温度は好ましくは約50℃乃至反応混合物の沸騰温度間である。圧力は臨界的ではなく、この反応は大気圧下で有利に行われる。

方法b)に従い、式Iの化合物の還元及び必要に応じて更に還元生成物の式I、但し R^1 はアルコキシカルボニル基 $-CO-OR$ 、アルキルチオカルボニル基 $-CO-SR$ またはシアノ基を表わす、の化合物への転化は方法a)にすて述べた還元、エステル化及びニトリル製造^(注)に従つて行うことができる。しかしながらこの場合に、上記の還元法において、チオケタール法及び触媒的水素添加のみが、 R^1 によつて表わされた全ての基に対する式Iの対応する化合物を誘導することを認めなければならない。塩基の存在下においてヒドラゾンによる還元または酸の存在下においてクレメンセ

ン還元の場合、 $R^1(-CO-OR$ または $-O-CO-R)$ によつて置換されたエステル基をケン化することができ、得られたカルボキシルまたはヒドロキシ基を必要に応じて再びエステル化しなければならない。更に水素化リチウムアルミニウム等による還元の場合、 R^1 によつて置換された基をヒドロキシメチルまたはヒドロキシ基に還元する。しかしながら、必要に応じてまたこれらの基を方法(4)に述べた如くして、基 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-CO-OR$ 、 $-CO-OR$ または $-O-CO-R$ に転化することができる。

方法(4)に従い、式IIの化合物のトリレートは不活性有機溶媒（例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の如きエーテル）中の水素化リチウムアルミニウムを用いて有利に行われる。温度及び圧力は臨界的ではない；大気圧及び室温乃至室温温度間を用いることが好ましい。式IIの

例えば炭化水素、エーテル、アセトンまたはジメチルホルムアミド）中で有利に行われる。要Aが飽和している式IIの化合物に対するこの方法の好ましい具体例は、アルコールをジメチルホルムアミドまたはテトラヒドロフラン/ジメチルホルムアミド（4：1）中にて約0℃乃至室温で水素化ナトリウムまたは水素化カリウム及びアルキルプロマイドまたはアイオダイドと反応させることとなる。しかしながら、要Aが芳香族である式IIの化合物の反応に対しては、適當な封鎖基である；これらの化合物を好ましくはアルカリ金属炭酸塩の存在下においてアセトン中にて室温乃至室温温度間で、好ましくは室温温度でエーテル化する。温度及び圧力は臨界的ではない。しかしながら、好ましくは反応を大気圧及び室温で行う。存在し得るアルコール保護基 R^1 の離脱及び更に基 $-O-CO-R$ 、 $-COOH$ 、 $-CO-OR$ 、 $-CO-OR$

アルコールからトリレートの製造は方法(4)に述べた方法に従つて行うことができる。存在し得るアルコール保護基 R^1 の離脱及び置換されたヒドロキシ基の基 $-O-CO-R$ へのエステル化または得られたヒドロキシメチル基への酸化並びに必要に応じて更に基 $-CO-OR$ 、 $-CO-OR$ または $-CN$ の一つへの転化は方法(4)に述べた方法と同様にして行うことができる。

方法(4)に従い、式IIIの化合物のエーテル化は、対応するアルコール（例えばナトリウムアルコール）を対応するアルキルハライド、好ましくはアルキルプロマイドまたはアルキルアイオダイドと反応させることによつて有利に行われる。このアルコールはそれ自体公知の方法において、例えば該アルコールをアルカリ金属またはアルカリ土金属水素化物と反応させることにより得ることができる。このエーテル化は不活性有機溶媒（

または $-CN$ の一つへの転化は方法(4)に述べた如くして行うことができる。

方法(4)に従い、ルイス酸例えば三塩化アルミニウム、四塩化スズ、三フッ化ホウ素等、好ましくは三塩化アルミニウムの存在下において、式IVaの化合物とカルボン酸クロライド、プロマイドまたは無水物、好ましくは酸塩化物との反応はそれ自体公知のフリーデル-クラフツ(Friedel-Crafts) アシル化法に従つて行うことができる。この反応は不活性有機溶媒（例えば二酸化炭素または塩素化された炭化水素、好ましくは塩化メチレンもしくはクロロホルム）中で行われる。反応温度は有利には約0℃乃至反応混合物の室温温度間である、圧力は臨界であり、この反応は有利には大気圧及び室温で行われる。必要に応じて R^1 が基 $-CO-OR$ を置換する得られた式Iの化合物はそれ自体公知の方法において置換または塩基例えば

硫酸、塩化水素酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等によつてカルボン酸に加水分解することができ、次に必要に応じてカルボキシ基を方法(4)にすでに述べた如くして基 $-CO-OR$ または $-CN$ の一つに転化することができる。

方法(1)に従い、式Vの化合物の酸化はそれ自体公知の方法において、例えばアセトン中のクロム酸、硫酸中の重クロム酸ナトリウムもしくは三酸化クロム、ピリジン、ピリジニウムクロロクロメート、ピリジニウムジクロメート、酢酸無水物及びジメチルスルホキシド中の三酸化クロム、リン酸中のジシクロヘキシルカルボジイミド及びジメチルスルホキシド等を用いて行うことができる。この酸化において温度及び圧力は臨界的ではない。シクロヘキサン環の配置はこの酸化において大いに保護される、即ちトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環をもつ式Vの化合物を用

いる場合、置塩基による脱いての反応を省略することができる。しかしながら、まず式Vの化合物のシス/トランス混合物を酸化し、次に塩基性条件下でシス/トランス平衡混合物に転化することが簡単である。かかる平衡混合物に存在するトランス化合物の量は一般に90%よりも大である。この平衡化は不活性有機溶媒中で、例えばアルコール中のアルカリ金属水酸化物によつて、好ましくはメタノール性水酸化カリウム溶液またはエタノール性水酸化ナトリウム溶液によつて有利に行われる。温度及び圧力は臨界的ではない；この反応は大気圧及び室温で有利に行われる。しかしながら、平衡化を塩基によつて行う場合、存在し得るエステル基 $-O-CO-R$ または $-CO-OR$ をヒドロキシまたはカルボキシ基にケン化する。方法(4)にすでに述べた如く、従つてヒドロキシ基を再びエステル化しなければならず、必要に応じ

てカルボキシ基を基 $-CO-OR$ 、 $-CO-OR$ または $-CN$ の一つに転化することができる。

方法(2)に従い、 R^2 が基 $-CONH_2$ を表わす式VIの化合物の脱水は方法(4)に述べたアミドの脱水に対する方法と同様にして行うことができる。また方法(2)に従い、 R^2 が基 $-CH=N-OH$ を表わす式VIの化合物の脱水は酢酸無水物を用いて、或いは水酢酸中の無水酢酸ナトリウムを用いて有利に行われる。反応温度は反応混合物の適温である。圧力は臨界的ではなく、この反応は大気圧下で有利に行われる。

方法(3)に従い、式VIIの化合物とシアン化銅(II)、シアン化ナトリウムまたはシアン化カリウムとの反応は不活性有機溶媒例えばエチレンジオール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジンまたはアセトニトリル中にて有利に行われる。ジメチルホルムアミ

ド中でのシアン化銅(II)との反応が好ましい。温度及び圧力はこの反応においては臨界的ではない。大気圧及び室温乃至反応混合物の沸点間の温度が有利に用いられる。

方法(4)に従い、式Iの化合物の酸化はそれ自体公知の方法において行うことができる。メチルケトン、即ち R^{10} がメチルを表わす式Iの化合物の酸化は不活性有機溶媒（例えばジオキサンまたはテトラヒドロフラン）中にて次亜ハロゲン酸塩、好ましくはアルカリ金属次亜塩素酸塩または次亜臭素酸塩例えば次亜臭素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウム等を用いて有利に行われる。アルデヒド、即ち R^{10} が水素を表わす式Iの化合物の酸化に対する好ましい酸化剤は過マンガン酸カリウム、クロム酸等である。温度及び圧力は臨界的ではない；大気圧及び室温乃至約50℃間の温度を用いることが好まし

い。

方法(i)に従い、式I dの化合物またはその反応性誘導体、好ましくは酸塩化物のアルコール、アルカンテオールまたはその適当な塩によるエステル化は、 R^1 がカルボキシ基を表わし、そして R^2 がアルキル基を表わす式Iの化合物のエステル化に対して方法(ii)ですてに述べた方法と同様にして行うことができる。

方法(ii)に従い、式I eの化合物の対応するエステルへの転化はそれ自体公知バィヤー・ビリガー(Baeyer-Villiger)反応方法によつて、過酸、例えばカローズ(Caro's)酸、過安息香酸、モノ過フタル酸、過酢酸、トリフルオロ過酢酸及び好ましくは3-クロロ過安息香酸を用いて行うことができる。この反応は不活性有機溶媒、好ましくは塩素化された炭化水素例えば塩化メチレン、クロロホルム等中にて光線を排除しながら有利に行

われる。反応は好ましくは室温及び大気圧下で行われる；反応期間は一般に約2〜3日間である。この反応においては、配置の保持によつて酸素原子が主として高炭に置換された炭素原子(カルボニル基に隣接)の側鎖に導入されるために、 R^2 がアルカノイルオキシ基 $-O-CO-R'$ を表わし、そして R' がメチルまたは第一アルキルを表わす式Iの化合物を製造する際に主に適している。

方法(iii)に従い、式III eの化合物またはその適当な塩のエステル化は方法(ii)に述べたヒドロキシ基をエステル化する際の方法によつて行うことができる。この方法は R^2 がアルカノイルオキシ基 $-O-CO-R'$ を表わし、 R' がアルキルを表わす式Iの全ての化合物を製造する際に適している；しかしながら、特にアルカノイルオキシ基における R' が第二または第三アルキルを表わす化合物に対しては、バィヤー・ビリガー法によるよりも

良好な収率、そして精製の問題が少ない。式III eの出発物質は、この場合には R' がメチルまたは第一アルキルを表わす式I eの化合物から、バィヤー・ビリガー反応により、次いで得られたエステルの加水分解によつて容易に製造される。

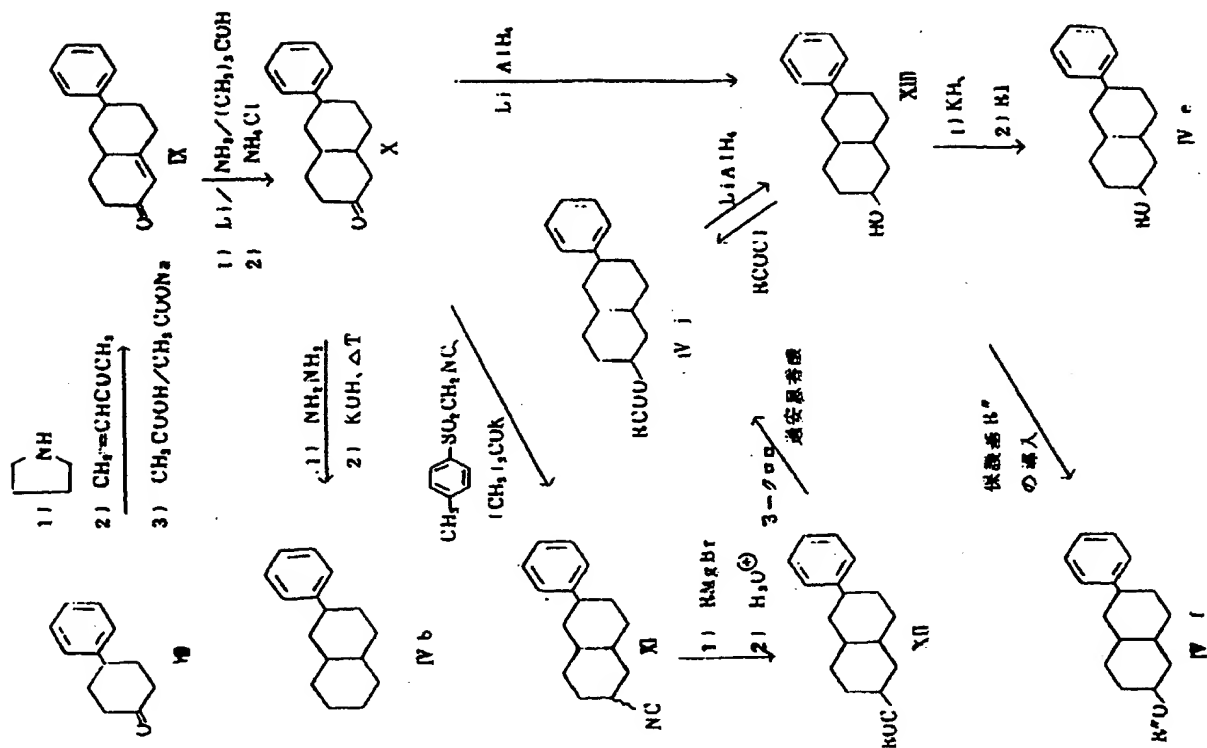
方法(m)に従い、式VLIIの化合物またはその適当な塩のエステル化は方法(ii)に述べたヒドロキシ基をエステル化する際の方法と同様にして行うことができる。

方法(ii)に従い、式VLIIの化合物のエーテル化は方法(ii)に述べた方法と同様にして、対応するアルコールをアルキルハライドと反応させて行うことができる。

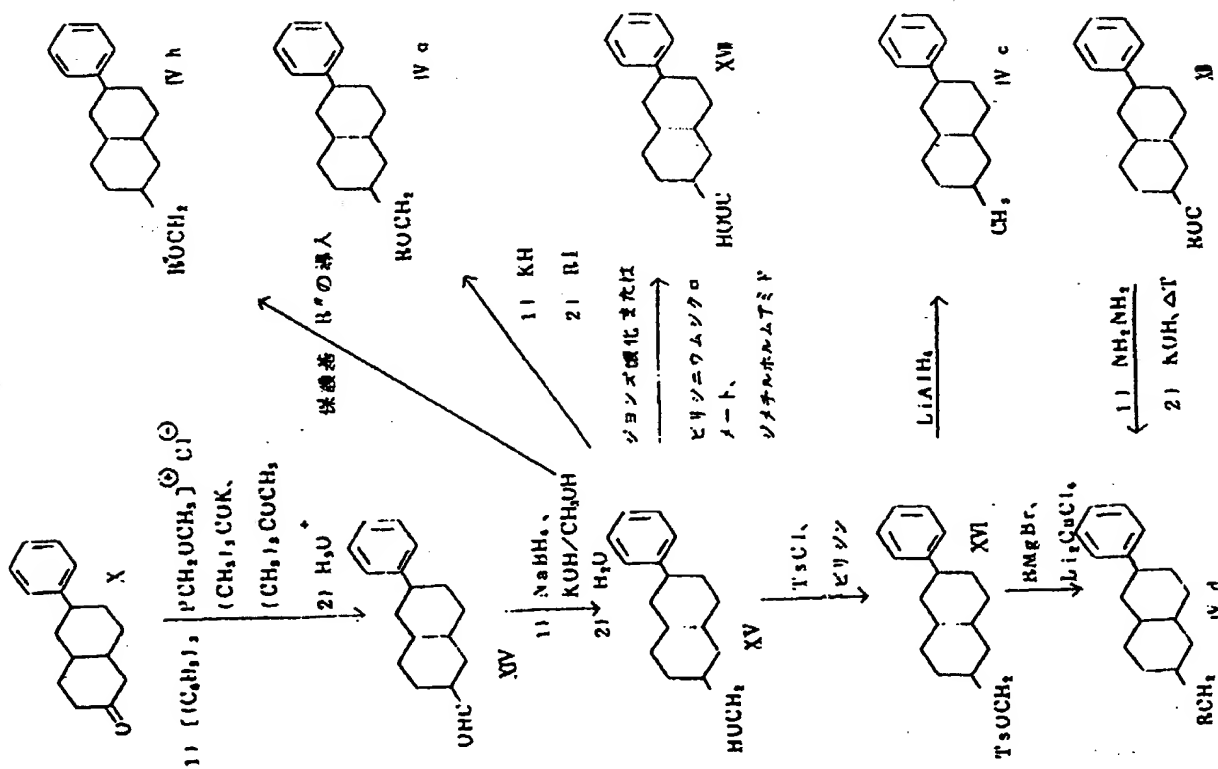
テカリン構造式の配置は上記の反応によつて変化する、対応する出発物質を用いることによつて、従つて式I A及びI Bの化合物のみならず、またこの2つの混合物を製造することができる。

式Iの範囲に含まれぬ式I a〜I eの化合物並びに式II、III、III a、IV a、V a、VI a及びVII aの化合物は新規のものであり、また本発明の目的をなすものである。これら出発物質の製造及び式Iの化合物の製造に対する例を次の反応式1〜7に示す；反応式において、A、R、 R' 、 R'' 、 R^3 、 R^4 及びX¹は上記の意味を有し、 R'' は水素、メチルまたは基 $-CH_2R$ 、 $-OR$ 、 $-OR''$ 、 $-CH_2OR$ 、 $-CH_2OR''$ 、 $-CO-OR$ または $-O-CO-R$ の一つを表わし、 R^{1a} は R^{1b} の一つまたはカルボキシ基を表わし、Xは酸素または硫黄を表わし、Tはp-トシル基を表わし、記号 \sim はその結合が図面の下または上にあり得ることを示す、即ちシアノ基(反応式1及び3において)はαまたはβ配置を有するか、或いはシクロヘキサン環(反応式4において)はトランスまたはシス二置換され得る。

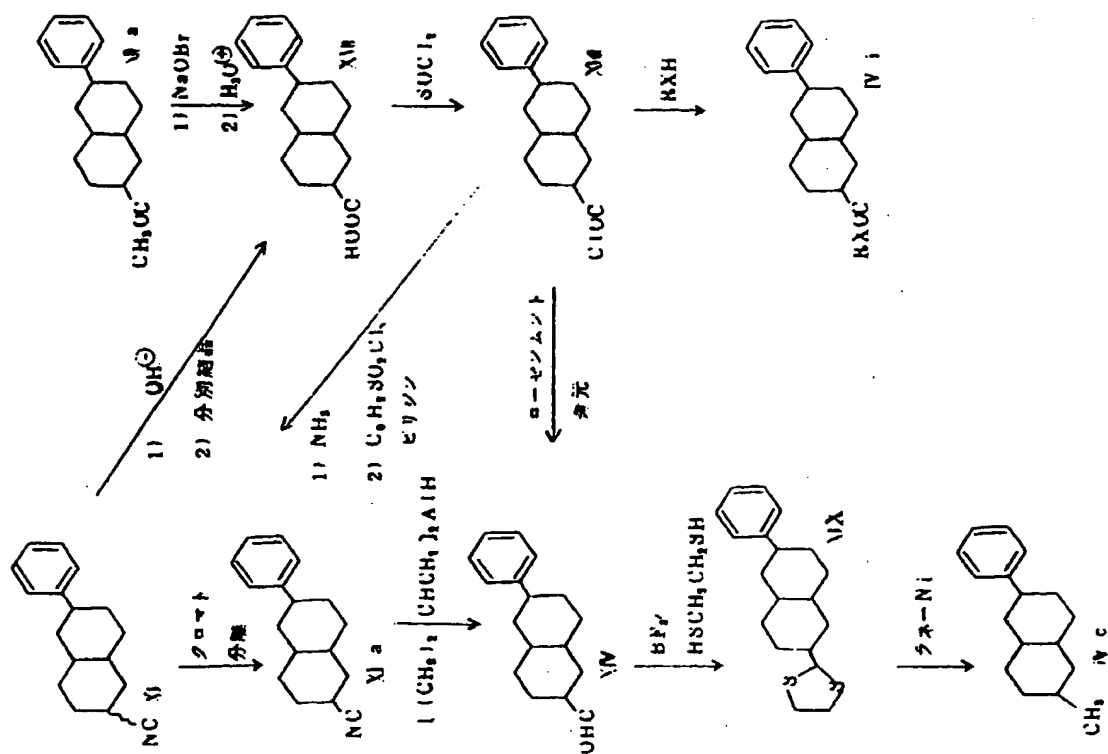
反应式 1



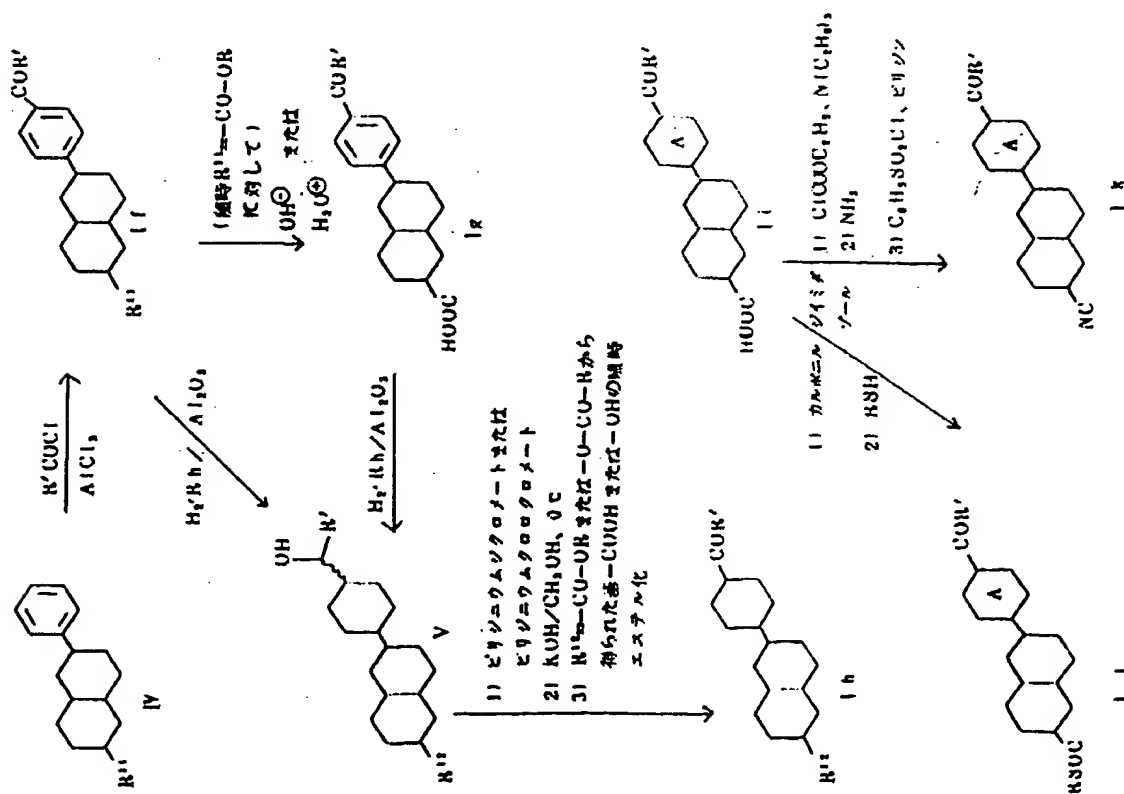
版 版 式 2

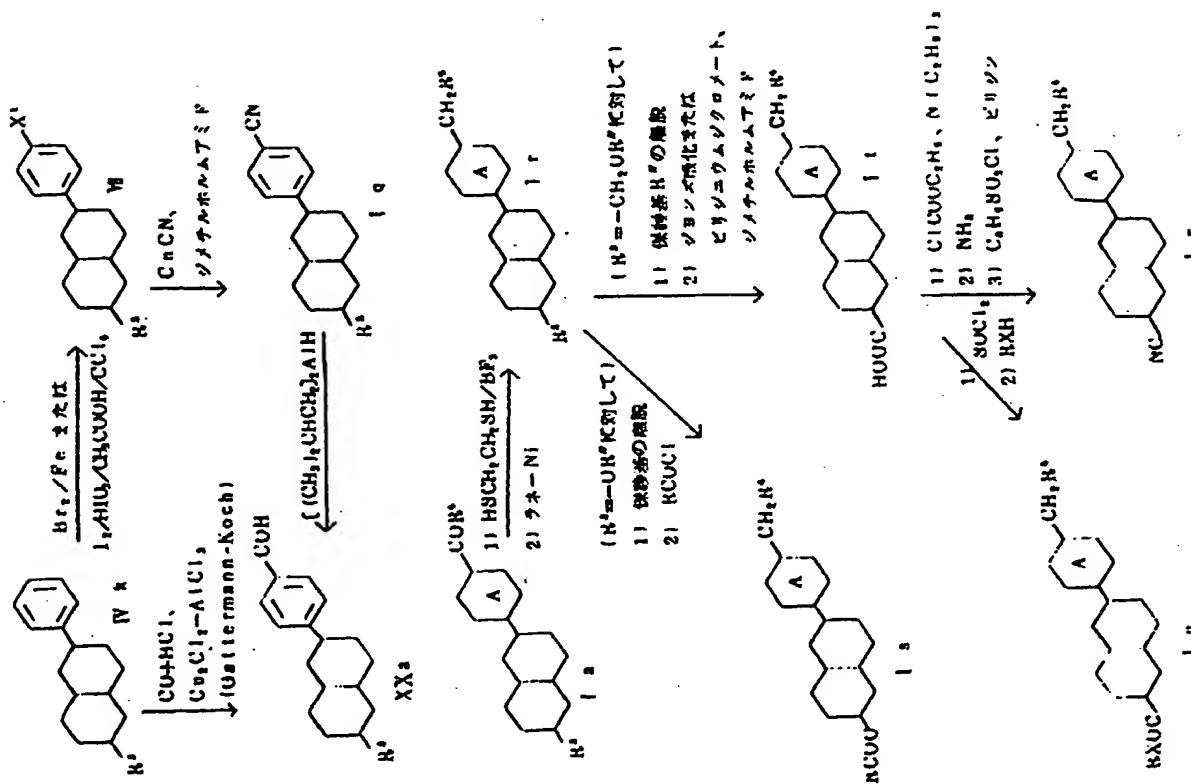
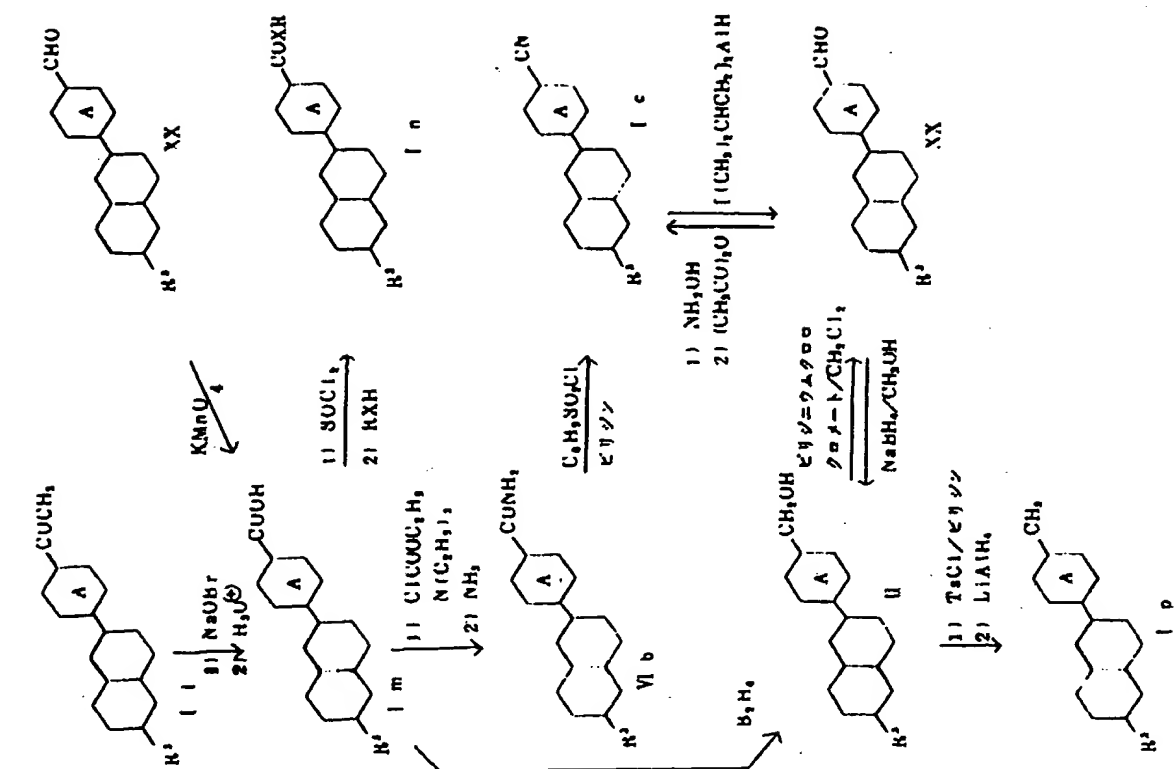


三式

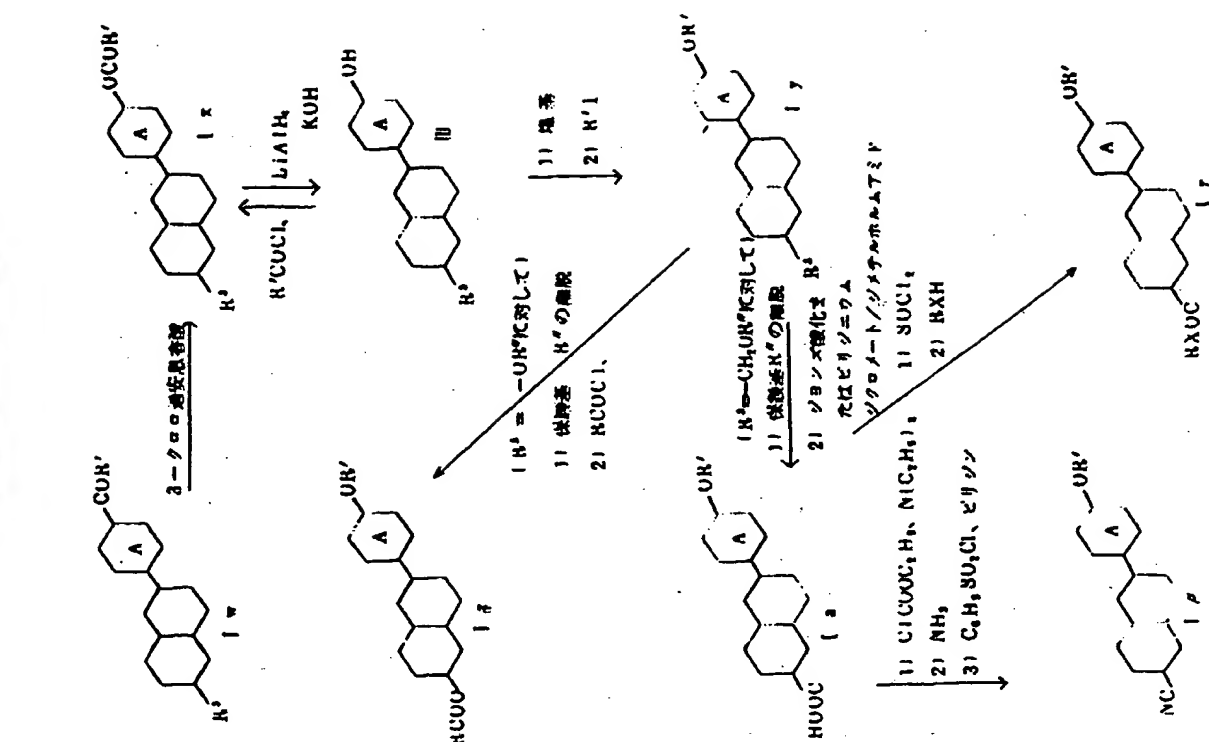


反院式





図式 7



式XIの化合物のジアステレオマー混合物はフロッタフ法によつて分離することができる。しかしながら、式XVIの酸への転化、分別結晶による分離及び式XIのニトリルへの転化が更に適當である。一方、式XIのニトリルを式XIの化合物に転化する場合、この分離は、グリニャール反応、洗いて式XIの化合物の結晶化による平衡加水分解後Kのみ、有利に行われる。

アルコール保護基 R'' の導入及び離脱は(反応式1、2、6及び7)前記の如くして行うことができる。

また式XVIの酸は例えば式XIVのアルデヒドから、過マンガン酸カリウムでの酸化によつて得ることができる。

式XVIの酸のラセミ体を必要に応じて光学的分体に分割することができる。かくして、式XVIの酸を有利には光学活性塩基例えば光学活性

フェニルエチルアミン、エフェドリン、ベンゾニゾン、ナフタルエチルアミン、メチルベンジルアミン等と反応させ、得られたジアステレオマー塩の混合物を結晶化によつて分離し、そして得られた光学活性塩を加水分解する。かくして、式XVIの光学活性酸から出発して、式IAまたはIBの全ての化合物を得ることができる。

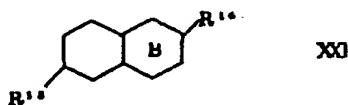
式VLIの化合物は新規なものであり、同様に本発明の目的をなすものである。これらの化合物を製造するために、式IV)の化合物(反応式1)をフリーデル・クラフツ法に従つて(例えば塩化、アルミニウム及びアルカノイルクロライドを用いて)、フェニル環のp-位にアシル化することができ、次いでケト基をペラジウム/炭素によつて酸性的加水添加でメチレン基に還元することができ、エステル基をケン化するか、またはケトエステルをマイヤー・ビリガー法に従い(例えば四

一クロロ過安息 酸を用いて)ジエステルに転化
 することができ、このジエステルを(例えば水素
 化リチウムアルミニウムを用いて)ジヒドロキシ
 化合物に転化することができ、そして該フェノ
 ール性ヒドロキシ基をアセトン中にて、ヨウ化アル
 キル及び炭酸カリウムを用いてエーテル化するこ
 とができる。しかしながら、 R^{18} がメチルまたは
 基 $-CH_2R'$ を被わす式VLIIの化合物は、フリー
 デルクラフツ法またはガツターマン-コツホ
 (Gattermann-Koch)法に従い、式Xの化合
 物をフェニル環のp-位置でアシル化し、次にバ
 ラジウム/炭素による触媒的水素添加でフェニル
 環上のカルボニル基を還元し、最後に、水素化リ
 チウムアルミニウムを用いて、2-オキソ基(ケ
 カリン構造上)をヒドロキシ基に還元することによ
 る簡単な方法で製造することができる。

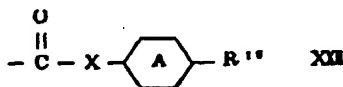
式Iの化合物は他の液晶または非液晶物質、例

考による。更にかかる物質の多くは市販品である。
 しかしながらまた、本発明における化合物は、式
 Iの2種またはそれ以上の化合物のみからなる混
 合物として用いることができる。

本発明における混合物は加えて一般式



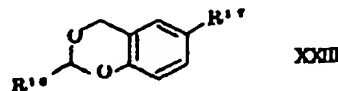
式中、環Bは飽和されているか、または芳香
 族であり、存在し得る飽和された環Bは第二
 の環とトランス結合している； R^{18} は炭素原
 子1~11個を含む直鎖状のアルキルまたは
 アルコキシ基を表わし； R^{19} はシアノ、炭素
 原子1~11個を含む直鎖状のアルキル基、
 一般式



例えばシツフ (Schiff) 塩基、アゾベンゼン、ア
 ゾキシベンゼン、フェニルベンゾエート、シクロ
 ヘキサノカルボン酸フェニルエステル、ビフェニ
 ル、ターフェニル、フェニルシクロヘキサノ、ケ
 イ酸誘導体、フェニルピリミジン、ジフェニル
 ピリミジン、フェニルジオキサン、シクロヘキサ
 ルフェニルピリミジン等の種類による物質との混
 合物の状態で用いることができる。かかる化合物
 は当該分野に精通せるものにとつてはよく知られ
 た公知のものである；例えばドイツ国特許出願公
 開明細書第2306738号、同第2306739
 号、同第2429093号、同第2356085
 号、同第2636684号、同第2459374
 号、同第2547737号、同第2641724
 号、同第2708276号、同第2811001
 号、東ドイツ国特許第139852号、同第13
 9867号及びヨーロッパ特許第0014885

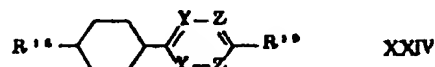
のエステル基または環Bが飽和されている場
 合、追加的に炭素原子1~11個を含む直鎖
 状のアルコキシ基を表わし；式XXIIのエス
 テル基において、環Aは芳香族であり、Xは
 酸素または硫黄を表わし、そして R^{18} はシア
 ノまたは炭素原子1~10個を含む直鎖状の
 アルキルもしくはアルコキシ基を表わすか、
 或いは環Aはトランス-1,4-二置換され
 たシクロヘキサノ環を表わし、Xは酸素を表
 わし、そして R^{18} はシアノまたは炭素原子1
 ~10個を含む直鎖状のアルキル基を表わし；
 そして存在するアルキル及び/またはアルコ
 キシ基における炭素原子の総数は多くとも
 12個である、

の水素添加されたナフタレン及び/または一般式



式中、 R^{10} は炭素原子1~11個を含む直鎖状のアルキル基を表わし； R^{11} はシアノ、炭素原子1~11個を含む直鎖状のアルキルまたは上記の式XXIIのエステル基を表わし、ここにX、A及び R^{10} は上記の意味を有し；そして存在するアルキル及びアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

のベンゾジオキサソニ及び／または一般式



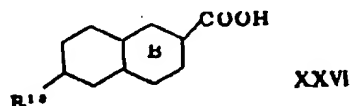
XXIV

式中、記号Yは窒素を表わし、そして記号Zは=CH-を表わすか、または記号Zは窒素を表わし、そして記号Yは=CH-を表わし、 R^{10} はアルキルを表わし、そして R^{11} はシアノ、アルキル、p-アルキルフェニルまたはトランス-⁽⁴⁼⁾アルキルシクロヘキシルを表わし、

該混合物は十分な量において液晶特性をもつ少なくとも1種の化合物を過加的に含有することによって注意しなければならない。一方、残りの式XXI及びXXIIIの化合物並びに式XXIVの化合物はそれ自体がほとんど液晶性である。

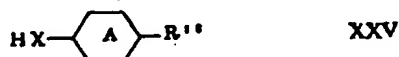
式XXIの化合物は、

(a) R^{10} が式XXIIのエステル基を表わす式XXIの化合物を製造するために、一般式



XXVI

式中、 R^{10} 及びBは上記の意味を有する、の化合物またはその反応性誘導体、例えば対応する酸塩化物を一般式



XXV

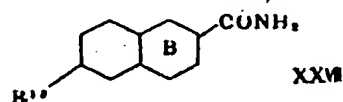
ここにアルキルなる語は炭素原子1~12個を含む直鎖状のアルキルを表わす、或いはまた残基 R^{10} もしくは R^{10} の一つは分枝鎖状のアルキル基 $C_6H_5-CH(CH_3)-(CH_2)_m-$ を表わし、ここにmは1~8の整数であり、そして存在するアルキル基における炭素原子の和は多くとも14個である、

のトランス-(4-アルキルシクロヘキシル)ピリミジンを含むことができる。

式XXI、XXIII及びXXIVの化合物は新規のものである。 R^{10} がシアノ、直鎖状のアルキルまたは直鎖状のアルコキシを表わす式XXIの化合物及び R^{11} がシアノまたは直鎖状のアルキルを表わす式XXIIIの化合物はなかでも液晶混合物におけるドーピング剤として通っており、一般にこれら自体は液晶性ではない。従つてかかるドーピング剤を含む混合物の場合、全混合物が液晶特性を有するように、

式中、X、A及び R^{10} は上記の意味を有する、の化合物でエステル化し、

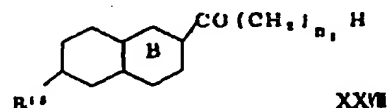
(b) R^{10} がシアノを表わす式XXIの化合物を製造するために、一般式



XXVII

式中、 R^{10} 及びBは上記の意味を有する、の化合物を脱水し、

(c) R^{10} が直鎖状のアルキル基を表わす式XXIの化合物を製造するために、一般式



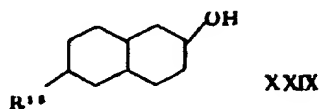
XXVIII

式中、nは0~10の整数を表わし、そして R^{10} 及びBは上記の意味を有する、

の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反

成させ、

(d) 環が飽和され、そしてR¹⁴が直鎖状のアルコキシ基を有する式XXIの化合物を製造するために、一般式



式中、R¹⁴は上記の意味を有する、

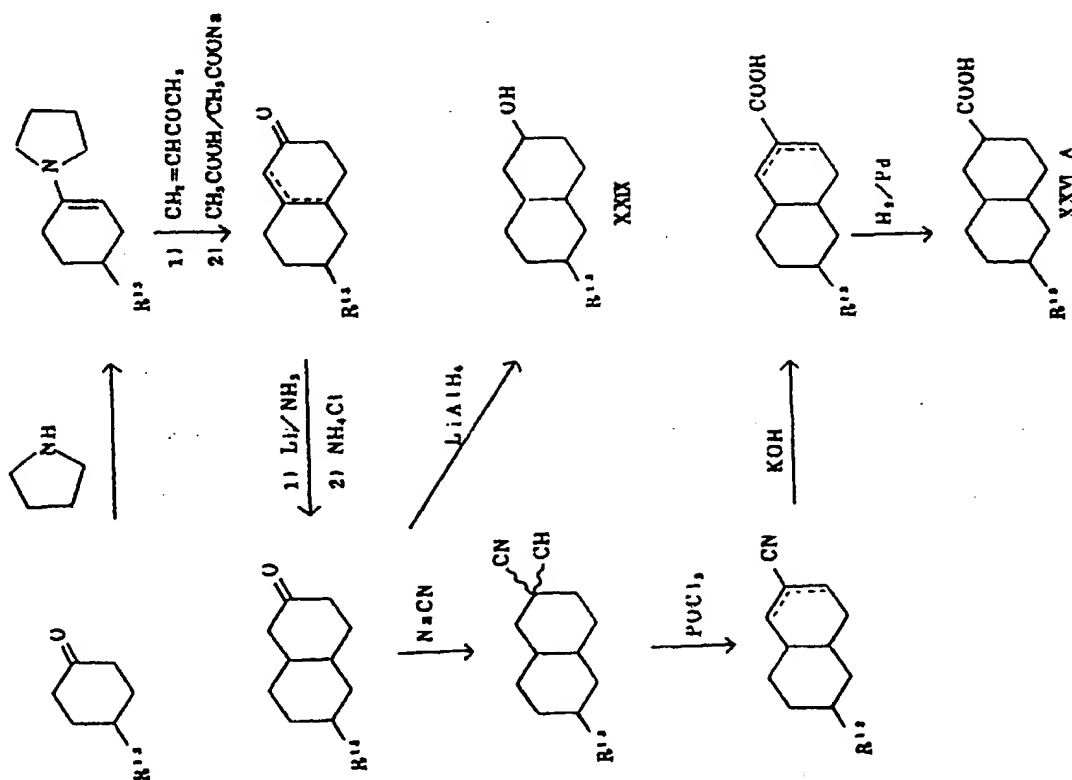
の化合物をエーテル化することによつて製造することができる。

式XXVの化合物は公知であるか、または公知の化合物の同族体である。式XXVI～XXIXの化合物の製造を次の反応式A～Jによつて説明する：反応式において、R¹⁵、 δ 及びnは上記の意味を有し、nは1～10の整数を表わし、記号(~~~~)はその置換基が α -または β -位置(分子の面の下または上)を有することができること

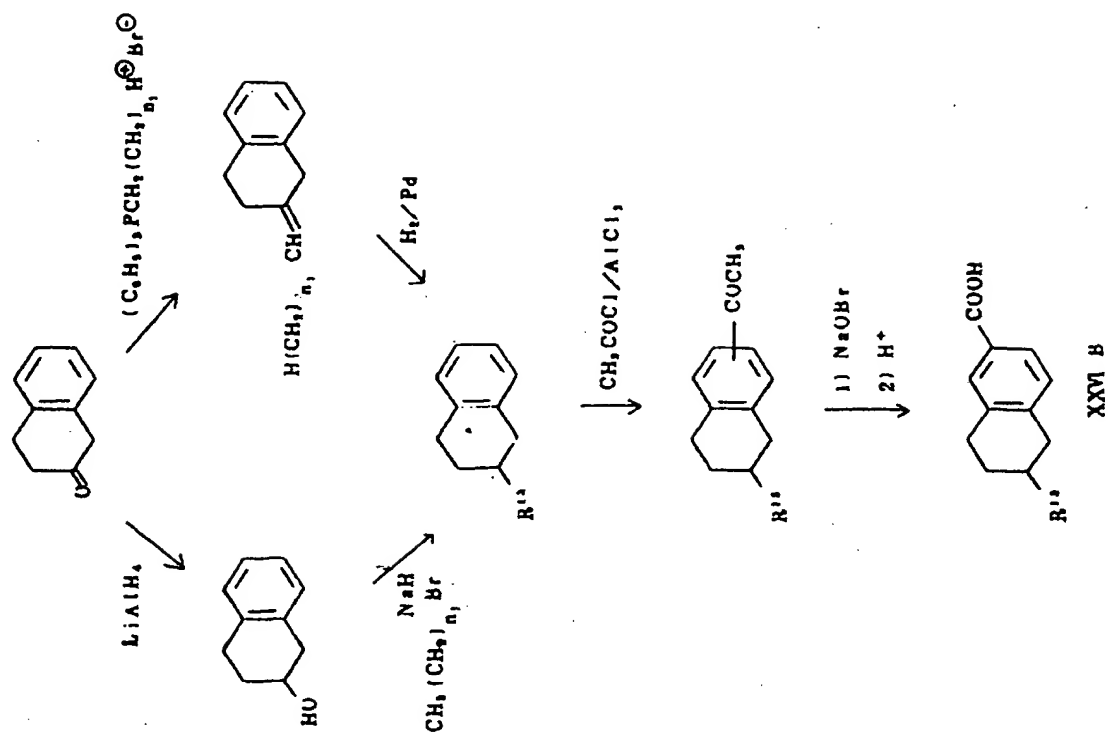
を示し、そして点線(---)はこれによつて表わされた結合の一つが二重結合で

あることを示す。

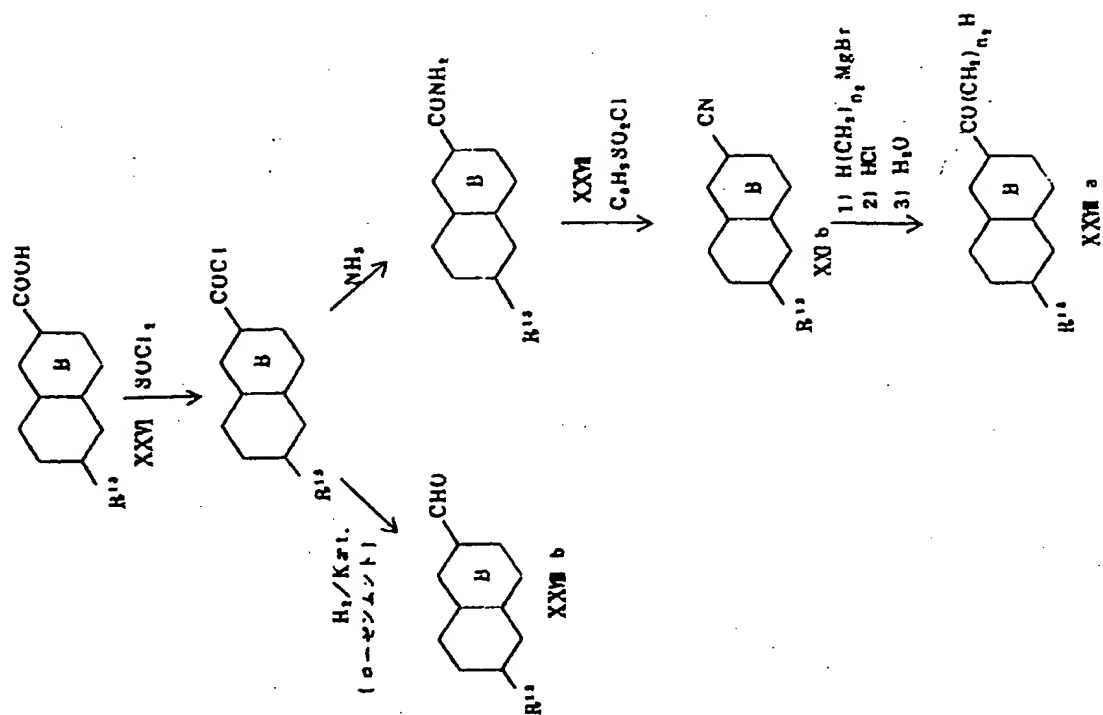
反応式 A



反応式 B

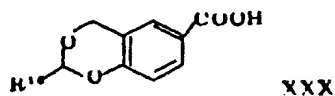


反応式 C



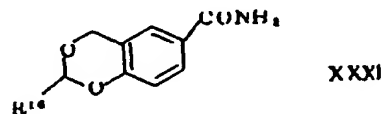
式XXXIIの化合物は、

(a) R^{10} が式XXIIのエステル基を被わす式XXXIIの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^{10} は上記の意味を有する、
の化合物を上記の式XXVの化合物でエステル化し、

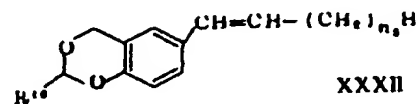
(b) R^{10} がシアノを被わす式XXXIIIの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^{10} は上記の意味を有する、
の化合物を脱水し、

(c) R^{10} が炭素原子2～11個を含む直鎖状

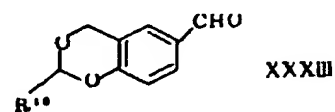
のアルキル基を被わす式XXXIIIの化合物を製造するために、一般式



式中、 n_2 は0～9の整数を被わし、そして
 R^{10} は上記の意味を有する、

の化合物を触媒的に水素添加し、

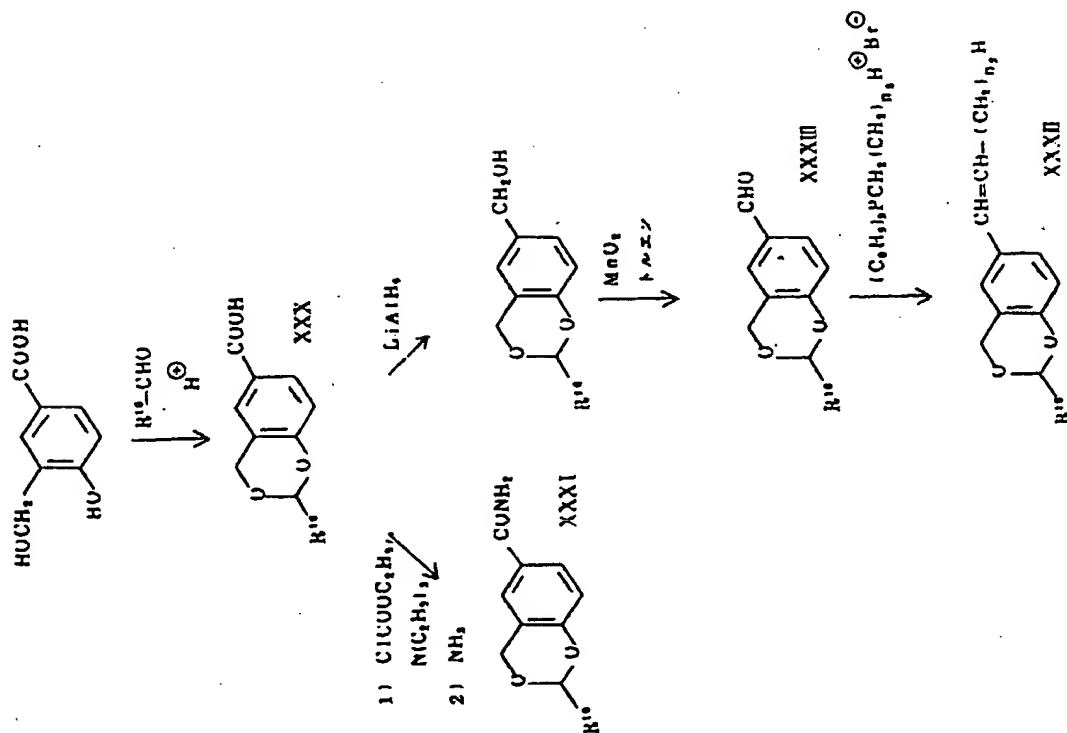
(d) R^{10} がメチルを被わす式XXXIVの化合物を製造するために、一般式



式中、 R^{10} は上記の意味を有する、
の化合物を塩基の存在下においてヒドラゾンと反応させることによつて製造することができる。

出発物質として用いた式XXX～XXXIVの化合物

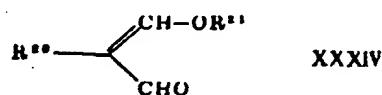
反応式 V



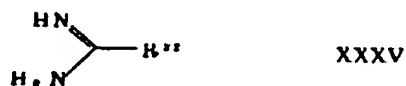
物及びその反応式に於て製造することができる；反応式において、 R^{10} 及び n_2 は上記の意味を有する。

式 XXIV の化合物は、

(a) R^{10} がアルキル、 p -アルキルフエニルまたはトランス-4-アルキルシクロヘキシルを表わす式 XXIV の混合物を製造するために、一般式



の化合物を塩基、好ましくはアルコールの存在下において一般式



式中、 R^{10} 及び R^{11} の一つはトランス-4-アルキルシクロヘキシルを表わし、他はアルキル、 p -アルキルフエニルまたはトランス-4-アルキルシクロヘキシルを表わし、そして R^{11} は低級アルキルを表わす、
の化合物の酸付加塩、好ましくは塩酸塩と反応さ

「低級アルキル」なる語には炭素原子 1~5 個を含むアルキル基が含まれる。

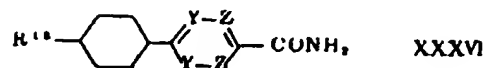
式 XXXIV 及び XXXV の化合物は公知の化合物であるか、または公知の化合物の同族体である [Z. Naturforsch. 33 b, 483 (1978) 及び 34 b, 1535 (1979)]:

式 XXXVI 及び XXXVII の出発物質の製造を次の反応式 E 及び F によつて説明する: 反応式において、 R^{10} は上記の意味を有する

特開昭 57-130929(31)

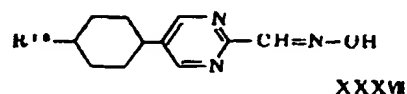
せ、

(b) R^{10} がシアノを表わす式 XXIV の化合物を製造するために、一般式

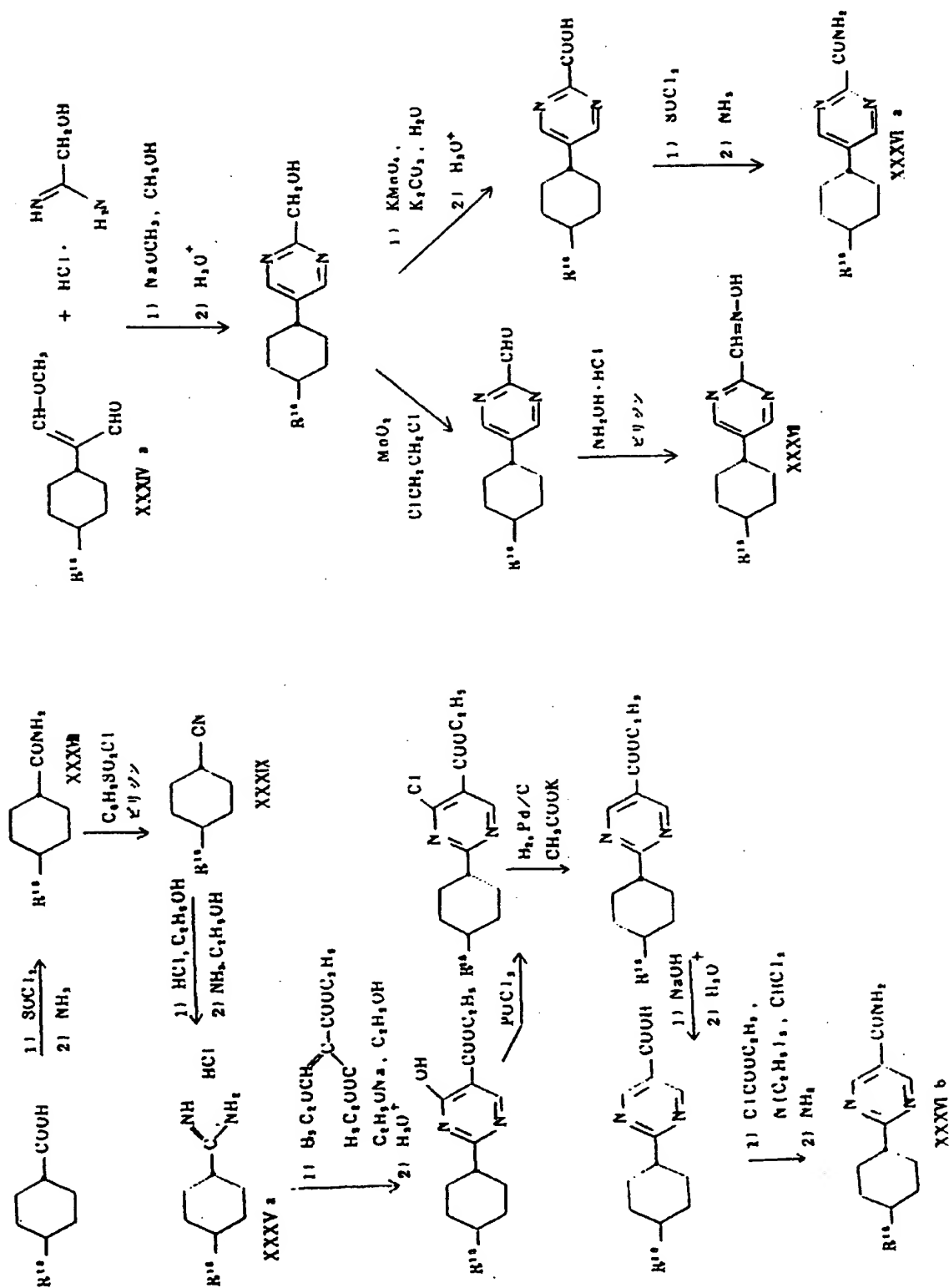


式中、 R^{10} 、Y 及び Z は上記の意味を有する、
の化合物を脱水し、

(c) 記号 Y が $=\text{CH}-$ を表わし、記号 Z が窒素を表わし、そして R^{10} がシアノを表わす式 XXIV の化合物を製造するために、一般式



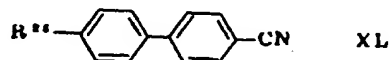
式中、 R^{10} は上記の意味を有する、
の化合物を脱水することによつて製造することができる。



反応式 E 及び F に用いた出発物質またはこれらの化合物の同族体は例えば、Naturforsch. 34b, 1585 (1979) 及び in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37, 159 (1976) または 42, 215 (1977) に記載されている。

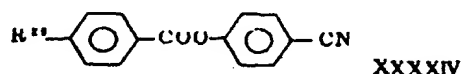
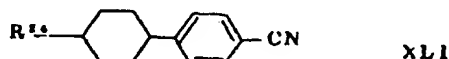
本発明における液晶混合物は、1 種またはそれ以上の式 I の化合物に加えて、次の化合物を含有する：

一般式



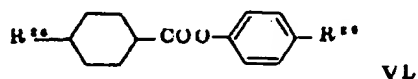
式中、R¹¹ は炭素原子 2～7 個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を表わす、
の 4-シアノビフェニル、

一般式



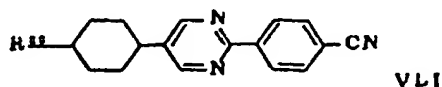
式中、R¹¹ は炭素原子 2～7 個を含む直鎖状のアルキル基を表わす、
の p-アルキル安息香酸 p'-シアノフェニルエステル、

一般式



式中、R¹¹ は上記の意味を有し、そして R¹² はシアノまたは炭素原子 1～3 個を含む直鎖状のアルコキシ基を表わす、
の トランス-4-アルキルシクロヘキサニル炭酸 p'-シアノフェニルエステル、

一般式

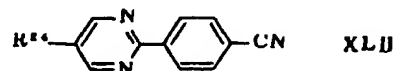


特開昭57-130929(33)

式中、R¹² は炭素原子 3～7 個を含む直鎖状のアルキル基を表わす、

の トランス-p-(4-アルキルシクロヘキシル)ベンゾニトリル、

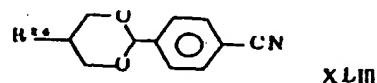
一般式



式中、R¹² は上記の意味を有する、

の p-(5-アルキル-2-ピリミジニル)ベンゾニトリル、

一般式

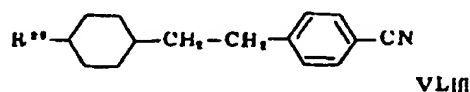


式中、R¹² は上記の意味を有する、

の p-(トランス-5-アルキル-m-ジオキサソ-2-イル)ベンゾニトリル、

一般式

式中、R¹² は上記の意味を表わす、
の トランス-p-[5-(4-アルキルシクロヘキシル)-2-ピリミジニル]-ベンゾニトリル、
または一般式



式中、R¹² は上記の意味を有する、

の p-[2-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)-1-エチル]ベンゾニトリル、

混合物の成分の重量比は好ましくは共融組成物に対応するものである。本発明における混合物は 2 種またはそれ以上の式 I の化合物或いは少なくとも 1 種の式 I の化合物及び 1 種またはそれ以上の他の液晶性もしくは非液晶性物質からなることができる。しかしながら、本発明における液晶混合物中の式 I の化合物の量は好ましくは約 1～約 80 モル %、殊に約 5～約 60 モル % である。R¹

がアルキル基を被わし、そしてR²がアルカノイル基を被わす式Iの化合物を含む混合物においては、しかしながら芳香族環Aを含む化合物の量は一般に約50モル%までであり、そして飽和された環Aを有する化合物の量は一般に約30モル%までである。

更に、本発明における混合物は光学的活性化合物例えば光学的活性ビフェニル類並びに／または二色性(dichroic)着色物質例えばアゾ、アゾキシ及びアントラキノン着色物質を含むことができる。かかる化合物の量は所望のピッチ(pitch)、色調、吸光(extinction)、溶解度等によつて決定される。

本発明における液晶混合物の製造はそれ自体公知の方法において、例えば各成分の混合物をわずかに透明点よりも高い温度に加熱し、次に冷却することによつて行うことができる。

順p-エトキシフェニルエステル 23モル%、
トランス-4-ペンチルシクロヘキサノカルボ
ン順p-メトキシフェニルエステル 21モル%、
(4αH, 8βH)-テカヒドロ-2α-(ト
ランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-6β-
ペンチルナフタレン 16モル%、

透明点76℃。

混合物実施例2

4'-ヘプテル-4-シアノビフェニル 17
モル%、
p-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)
ベンゾニトリル 30モル%、
トランス-4-ブチルシクロヘキサノカルボ
ン順p-エトキシフェニルエステル 17モル%、
トランス-4-ペンチルシクロヘキサノカルボ
ン順p-メトキシフェニルエステル 16モル%、
p-[5-(トランス-4-ペンチルシクロヘ

キシル)-2-ピリミジニル]-ベンゾニトリル
7モル%、
(4αH, 8βH)-テカヒドロ-2α-(ト
ランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-6β-
ペンチルナフタレン 13モル%、
透明点76.6~77.5℃。

また、本発明は本明細書に記載した全ての新規化合物、混合物、製法、用途及び装置に関する。

次の混合物実施例1~12は好ましいネマティック混合物の例である。混合物実施例及び合成実施例並びに対応する出発物質において命名した式Iの化合物は、特記せぬ限り、ラセミ体である；しかしながら簡単のために、光学的対掌体の一つの名前のみを明記した。

混合物実施例1

4'-ヘプテル-4-シアノビフェニル 40
モル%、
トランス-4-ブチルシクロヘキサノカルボ

ン順p-エトキシフェニルエステル 15モル%、
トランス-4-ペンチルシクロヘキサノカルボ
ン順p-メトキシフェニルエステル 14モル%、
p-[2-(トランス-4-ペンチルシクロヘ

キシル)-2-ピリミジニル]-ベンゾニトリル
33モル%、
透明点76.6~77.5℃。

混合物実施例3

p-(5-ペンチル-2-ピリミジニル)ベン
ゾニトリル 5モル%、
p-(5-ヘプテル-2-ピリミジニル)ベン
ゾニトリル 8モル%、
トランス-4-ブチルシクロヘキサノカルボ
ン順p-エトキシフェニルエステル 15モル%、
トランス-4-ペンチルシクロヘキサノカルボ
ン順p-メトキシフェニルエステル 14モル%、
p-[2-(トランス-4-ペンチルシクロヘ
キシル)-2-ピリミジニル]-ベンゾニトリル 33モ

ル、

4'-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -メチル-2 α -ナフチル]パレロフェノン
15モル%、

4'-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]プロピオフェノン
5モル%、

4'-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]ブチロフェノン
5モル%、

融点<-10℃、透明点 55.1~55.2℃。

混合物実施例4

p-(5-ベンチル-2-ビリミジニル)ベン
ゾニトリル 4モル%、

p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベン
ゾニトリル 6モル%、

トランス-4-ブチルシクロヘキサノール

17モル%、

融点<-10℃、透明点 71℃。

混合物実施例5

p-(5-ベンチル-2-ビリミジニル)ベン
ゾニトリル 8モル%、

p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベン
ゾニトリル 14モル%、

トランス-4-ブチルシクロヘキサノール
p-エトキシフェニルエステル 24モル%、

(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-2 α -(p-
ヘプチルフェニル)-6 β -プロピルナフタレ
ン 22モル%、

(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-2 α -(p-
プロピルフェニル)-6 β -ベンチルナフタレ
ン 17モル%、

(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-2 α -(p-
ベンチルフェニル)-6 β -ベンチルナフタレ

ン 12モル%、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサノール
p-メトキシフェニルエステル 11モル%、

p-[2-(トランス-4-ベンチルシクロヘ
キシル)-1-エチル]ベンゾニトリル 29モ
ル%、

6-ブチル-トランス-テカリン-2-カルボ
ン酸トランス-4-ベンチルシクロヘキシルエス
テル 6モル%、

4'-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -
メチル-2 α -ナフチル]パレロフェノン
12モル%、

4'-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -
プロピル-2 α -ナフチル]プロピオフェノン
8モル%、

4'-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -
プロピル-2 α -ナフチル]パレロフェノン

ン 15モル%、

融点<-10℃、透明点 52.5℃。

混合物実施例6

p-(5-ベンチル-2-ビリミジニル)ベン
ゾニトリル 6モル%、

p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベン
ゾニトリル 12モル%、

p-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -
エチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 8
モル%、

p-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -
プロピル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 8
モル%、

p-[(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-6 β -
ベンチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル
7モル%、

(4 α H, 8 β H)-テカヒドロ-2 α -(p

ープロピルフェニル)ー6β-ベンチルナフタレン
ン 14モル%、

(4αH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(p
ーベンチルフェニル)ー6β-ベンチルナフタレン
23モル%、

(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(p
ーベンチルフェニル)ー6β-ベンチルナフタレン
ン 22モル%、

融点<-10℃、透明点60.3~60.5℃。

混合物実施例7

4'ーヘプテル-4-シアノビフェニル 22
モル%、

トランス-4-アチルシクロヘキサニカルボン
酸p-エトキシフェニルエステル 21モル%、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサニカルボ
ン酸p-メトキシフェニルエステル 19モル%、

4'ー[(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-6β-

(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(ト
ランス-4-ベンチルシクロヘキシル)ー6β-
ベンチルナフタレン 10モル%、

4'ー[(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-6β
ープロピル-2α-ナフテル]パレロフェノン
16モル%、

透明点68.0~68.1℃。

混合物実施例9

(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(p
ーエチルフェニル)ー6β-ベンチルナフタレン
32モル%、

(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(p
ーベンチルフェニル)ー6β-ベンチルナフタレン
23モル%、

(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(p
ーベンチルフェニル)ー6β-ベンチルナフタレ
ン 22モル%、

プロピル-2α-ナフテル]パレロフェノン
23モル%、

(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-2α-(ト
ランス-4-ベンチルシクロヘキシル)ー6β-
ベンチルナフタレン 15モル%、

透明点79.0~79.4℃。

混合物実施例8

4'ーヘプテル-4-シアノビフェニル 12モ
ル%、

p-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)
ベンゾニトリル 24モル%、

p-(トランス-4-ヘプテルシクロヘキシル)
ベンゾニトリル 13モル%、

トランス-4-アチルシクロヘキサニカルボン
酸p-エトキシフェニルエステル 13モル%、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサニカルボ
ン酸p-メトキシフェニルエステル 12モル%、

4'ー[(4ααH, 8αβH)ーテカヒドロ-6β
ープロピル-2α-ナフテル]パレロフェノン
23モル%、

融点<-10℃、透明点60.5~60.6℃。

混合物実施例10

p-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 8モル%、

p-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 7モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-エチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 35モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-ブチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 25モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-ペンチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 24モル%、

融点<-10℃、透明点57.3~57.5℃。

融点<-10℃、透明点62.6~62.7℃。

混合物実施例12

p-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 6モル%、

p-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフタレン]ベンゾニトリル 4モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-エチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 25モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-ブチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 17モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-ペンチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 17モル%、

混合物実施例11

トランス-4-ブチルシクロヘキサノール
p-エトキシフェニルエステル 8モル%、

トランス-4-ペンチルシクロヘキサノール
p-メトキシフェニルエステル 8モル%、

p-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 8モル%、

p-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]ベンゾニトリル 5モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-エチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 30モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(p-ペンチルフエニル)-6 β -ペンチルナフタレン 20モル%、

4'-[(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]パレロフェノン 18モル%、

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ペンチルシクロヘキサノール)-6 β -ペンチルナフタレン 12モル%、

透明点72.7~74.2℃。

以下の実施例は本発明を説明するものである。

実施例1

遊離冷却法を備えた容量50mlのフラスコ中に、塩化メチレン10ml中の(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -フェニルナフタレン(純度97.5%)5.88g及びn-パレリルクロライド0.30mlの混合物をアルゴン通気しながら入れ、温度で塩化アルミニウム3.33gによつて一部ずつ処理した。添加終了後(約10分)、この混合物を真空中で更に45分間、そ

して氷浴中で30分間攪拌した。次いで、フラスコの内容物を冷却した2N塩酸15mlに注ぎ、塩化メチレン各20mlで3回抽出した。有機相を3N水酸化ナトリウム各15mlで2回、水各20mlで2回、そして飽和重炭酸ナトリウム溶液20mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸留した。残った結晶する油(7.86g, 1.00g)は、ガスクロマトグラフ分析によれば、4'-((4 α , β H), 8 α , β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル)パレロフェノン9.23g並びに対応するオルト異性体4.1gを含有していた。メタノールからくり返し結晶させ、分析的に純物質を得た：融点82.4℃、沸点104.0℃(1.5mmHg 0.34(酢酸エチル8g/石油エーテル97g))。

抽出物質として用いた(4 α , β H, 8 α , β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -フェニル

4時間加熱した。冷却後、混合物をエーテル各300mlで2回抽出し、この抽出液を2N塩酸各300mlで2回、飽和重炭酸ナトリウム溶液400mlで1回そして飽和塩化ナトリウム溶液300mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸留した。残った褐色の油(22.5g)はガスクロマトグラフ分析によれば、4-フェニルシクロヘキサノン11.4g、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-2-オキソ-6 α -フェニルナフタレン17.8g、2, 3, 4, 4 α , β , 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-2-オキソ-6 α -フェニルナフタレン6.13g並びに更に高分子化合物を含有していた。分留及びヘキサノールから結晶により、2, 3, 4, 4 α , β , 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-2-オキソ-6 α -フェニルナフタレン9.16g(くり返し結晶により約97%の純度になる)を含有する無色の結晶9.1g

ナフタレンは次の如くして製造した：

(a) ベンゼン700ml中の4-フェニルシクロヘキサノン17.4g及び水酸化カリウム上で新たに蒸留したピロリジン14.8mlの混合物を、水分留器、温度計及び凝縮冷却器を備えた容量1.8lのスルホン化用フラスコ中にてアルゴン通気しながら、17時間氷浴中で加熱し、水1.8mlを分離した。次にベンゼン並びに濃硝酸のピロリジンをまず常圧下で、次いで12mmHg及び0.1mmHgで留去し、残った結晶性エナミンをベンゼン700mlに溶解した。生じた濁液を、油浴温度が25℃を超えないように水で冷却しながら、新たに蒸留したメチルビニルケトン8.66mlで70分間むねたり滴下処理した。蒸加終了後、混合物を更に18時間氷浴下で加熱し、次に酢酸8.8ml及び水8.8ml中の酢酸ナトリウム三水合物8.8gの緩衝剤溶液(pH値5)で処理し、再び氷浴下で

を得た。母液を蒸留し、残った結晶性の塊をテトラヒドロフラン300ml及び2N塩酸200mlの混合物に溶解し、6時間氷浴下で加熱した。次にこの混合物をエーテル各200mlで2回抽出し、抽出液を、飽和重炭酸ナトリウム溶液200ml及び塩化ナトリウム溶液200mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸留した。ヘキサノールから分別結晶し、2, 3, 4, 4 α , β , 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ-2-オキソ-6 α -フェニルナフタレン(純度93.6%)を含む無色の結晶3.26gを得た。合計収率54.2%。融点78~79℃。

(b) ドライアイス冷却器、滴下ロート及び攪拌機(ガラス製)を備えた容量750mlのスルホン化用フラスコ中で、アルゴン通気しながらアンモニア280mlを-75℃で濃縮し、リチウム鉄の切片1.6gで少量ずつ処理した。濃い青色の溶液

を更に15分間攪拌し、次に-35℃で、1-ブタノール55ml及びエーテル50ml中の2,3,4,4aβ,5,6,7,8-オクタヒドロ-2-オキソ-6α-フェニルナフタレン(純度925%)15.0gの溶液で処理した。続いてこの混合物を更に2分間攪拌し、次に注ぎ込んで固体の塩化アンモニウムを加えて過剰量のリチウムを分解し、そしてアンモニアを蒸発させた。残った半結晶性の塊を水300ml及びエーテル300mlに分配させ、水相を分離し、更にエーテル各200mlで2回抽出した。有機相を水各200mlで2回、飽和塩化ナトリウム溶液300mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸留した。粗製の主成分(14.0g)が得られ、このものは主成分(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-2-オキソ-6α-フェニルナフタレンの外に未だ対応するジアステレオマーアルコールを含有してお

り、このものをアセトン120mlに溶解し、0℃で8Nクロム酸 H_2CrO_4 の過剰量にて処理した(Urg. Synth. 42, 78(1962))。次にこの混合物を更に15分間攪拌し、過剰量の酸化剤をイソプロパノールで分解し、この混合物を伊過し、アセトンで逆洗浄した。伊液を蒸留し、残渣を水300ml及びエーテル300mlに分配させ、水相を分離し、更にエーテル各200mlで2回抽出した。有機相を水各200mlで2回及び飽和塩化ナトリウム溶液300mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸留した。得られた灰色油(12.0g)を分留し、主成分として(0.04mmHg/130~139℃)純度944%をもつ結晶する無色の油として、(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-2-オキソ-6α-フェニルナフタレン1.5gを得た。ヘキサンから再結晶して純ケトンが得られた(融点55.2℃)

RI値0.43(トルエン/酢酸エテル(9:1))。収率73.6%。

(c) 温度計及び滴ロートを備えた容量350mlのスルホン化用フラスコ中にジメトキシエタン100ml中の(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-2-オキソ-6α-フェニルナフタレン(純度925%)6.33g及びトルエン-4-スルホンメチルイソシアニド6.47gを約-5℃でアルゴン通気しながら入れ、内部温度が0℃を超えないようにして、1-ブタノール20ml中のカリウム1-ブチレート5.66gの塩酸溶液で処理した。反応終了後、滴下ロートを1-ブタノール2mlですすいだ。この混合物を25℃に加温し(多量の沈降物が分離し始めた)、この温度で75分間攪拌した。次に溶液の大部分を回転蒸発機で除去し、残渣を水100mlに注ぎ、石油エーテル各100mlで3回抽出した。有機相を水100ml及び飽和

塩化ナトリウム溶液100mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸留した。ガスクロマトグラフ分析により、(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-6α-フェニルナフタレン-2β-カルボニトリル4.6%及び-2α-カルボニトリル50.8%を含有する残った灰色油(6.15g)を更に精製せずに次の工程に用いた。

(d) 温度計、凝縮冷却器及び滴下ロートを備えた容量200mlの乾燥したフラスコ中で、アルゴン通気しながらマグネシウム細片2.86gを乾燥エーテル10mlで洗い、ヨウ素結晶の添加後、やや遅流を保持するようにして、乾燥エーテル40ml中の臭化n-ブチル60.3mlの溶液で滴下処理した。反応終了後、混合物を更に30分間攪拌し、次に乾燥エーテル40ml中の節(c)に述べたニトリル混合物6.15gの溶液を5分以内に滴下した。生じた混合物を凝縮下で18時間加熱し、

次に往還して2N塩酸50mlで処理し、再び還流下で1時間加熱した。水相を分離し、エーテル各200mlで2回抽出した。有機相を飽和重炭酸ナトリウム溶液200ml及び飽和塩化ナトリウム溶液200mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。ガスクロマトグラフ分析により、(4 α β H, 8 α α H)-アカヒドロ-6 α -フェニル-2 β -バレリルナフタレン9.28%、対応する2 α -バレリル化合物1.3%並びに(4 α β H, 8 α α H)-アカヒドロ-6 α -フェニルナフタレン-2-カルボニトリル0.9%を含む得られた結晶する油(7.54g)を更に精製せずに次の工程に用いた。メタノールから更に再結晶し、純(4 α β H, 8 α α H)-アカヒドロ-6 α -フェニル-2 β -バレリルナフタレンを得ることができた！融点58~59℃、 n_D^{20} 値0.80(酢酸エチル10%／石油エーテル90%)。

レン(純度97.5%)5.65gを得た！融点54~55℃。 n_D^{20} 値(ヘキサン)！溶解物0.05、生成物0.44。(4 α β H, 8 α α H)-アカヒドロ-2-オキソ-6 α -フェニルナフタレンに基づく合計収率78.5%。

R^2 がメチルを挟む式Ⅳaの出発物質(6 β -メチル化合物を製造するため)は上記の方法では製造できなかった。この化合物は次の如くして製造した！

還流冷却器及び兩下ロートを備えた容量100mlの丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下で無水テトラヒドロフラン10ml中の水素化リチウムアルミニウム9.8gの懸濁液を入れ、無水テトラヒドロフラン10ml中の(4 α β H, 4 α α H)-アカヒドロ-6 α -フェニル-(トシルオキシメチル)ナフタレン(実施例15に従って製造したもの)1.00gの溶液で処理し、次に還流下で18

(a) 動(4)に述べた粗製の(4 α β H, 8 α α H)-アカヒドロ-6 α -フェニル-2 β -バレリルナフタレン7.54g、ヒドラジン水和物2.72ml、ジエチレングリコール30ml及びエタノール30mlの混合物を、還流冷却器を備えた容量100mlの丸底フラスコ中で、アルゴン雰囲気しながら還流下で105分間加熱した。次に尚残の水酸化カリウム2.37gを加えた後、この混合物を225℃に加熱し(エタノールを蒸留しながら)、この温度に25時間保持した。冷却した混合物を水200mlに採り入れ、石油エーテル各200mlで3回抽出した。有機相を水各200mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。生じた結晶する油(6.64g)をシリカゲルの短いカラムでヘキサンを用いてクロマトグラフにかけ、無色の結晶として(4 α α H, 8 α α H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -フェニルナフタ

時間加熱した。2N塩酸10mlを注意して加え、分離した水相をエーテル各30mlで2回抽出した。有機相を水各30mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。得られた粗製の生成物をシリカゲルの短いカラムでヘキサンを用いてクロマトグラフにかけ、結晶する油(純度92.9%)として、(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -メチル-2 α -フェニルナフタレン5.28g(92%)を得た！融点43.7℃。 n_D^{20} 値(ヘキサン)！0.74。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた！

4'-[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -メチル-2 α -ナフチル]プロピオクサエノン；融点82.8℃、過剰点72.0℃(モノトロビック)。

4'-[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-

6β-メチル-2α-ナフチル]ペレロフェノン1
融点56.8℃、透明点62.0℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-エチル-2α-ナフチル]ペレロフェノン1
融点44.8℃、49.2℃及び61.6℃をもつ3種
の固体同変異、透明点76℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-プロピル-2α-ナフチル]アセトフェノ
ン1融点70.5℃、透明点92.5℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-プロピル-2α-ナフチル]プロピオフェ
ノン1融点69.7℃、透明点122.5℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-プロピル-2α-ナフチル]ペレロフェノ
ン1融点52.8℃、透明点96.8℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-プロピル-2α-ナフチル]ヘプタノフェ

エチル-2α-フェニルナフタレン1融点29.9
℃。

(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-6β-
プロピル-2α-フェニルナフタレン1融点64
℃。

(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-6β-
ブチル-2α-フェニルナフタレン1融点43.5
~43.2℃。

(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-6β-
ヘプチル-2α-フェニルナフタレン。

(4αβH, 8ααH)-アカヒドロ-6α-
フェニル-2β-プロピオニルナフタレン1融点
52~54℃。

(4αβH, 8ααH)-アカヒドロ-6α-
フェニル-2β-ブチリルナフタレン1融点522
~548℃。

実施例 2

ノン1融点624℃、透明点99.2℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-ブチル-2α-ナフチル]ペレロフェノン1
融点70.2℃、透明点97.5℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-メンチル-2α-ナフチル]アセトフェノ
ン1融点68.3℃、透明点97.1℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-メンチル-2α-ナフチル]プロピオフェ
ノン1融点75.2℃、透明点125.7℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-メンチル-2α-ナフチル]ブチロフェノ
ン1融点59.8℃、透明点95.7℃。

4'-[(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-
6β-ヘプチル-2α-ナフチル]プロピオフェ
ノン1融点60.1℃、透明点122.0℃。

(4ααH, 8αβH)-アカヒドロ-6β-

乾燥ジメチルホルムアミド4ml中の(4ααH,
8αβH)-アカヒドロ-6β-メンチル-2α-
-(2-プロモフェニル)ナフタレン6.8gを含
む粗製の生成物3.54g、シアン化銅(1)107.5
mg及びピリジン1滴の混合物を、逆流冷却管を備
えた容量25mlの丸底フラスコ中にてアルゴン雰
囲気下で24時間還流下で加熱した。冷却した混
合物を次いで30%シアン化ナトリウム溶液10
mlに注ぎ、エーテル各30mlで3回抽出した。有
機相を水各10mlで3回洗浄し、炭酸カリウム上
で乾燥し、そして蒸餾した。残った油(2.81g)
をシリカゲル20g上で昇降剤としてヘキサノ
トルエン(2:1)を用いて低圧クロマトグラフ
にかけ(0.5バー)、溶融の順序で、昇降剤の蒸
発後、o-[(4ααH, 8αβH)-アカヒド
ロ-6β-メンチル-2α-ナフチル]ベンゾエ
トリル2.9g、o-及びp-置換されたベンゾエ

トリル 28 ㊦、*o*-及び*p*-置換されたベンゾニトリルの混合物 28 ㊦並びに融点 71.7℃及び透明点 124.5℃の無色の結晶を生じる所望の *p*-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル 140 ㊦を得た。Rf値〔ヘキサン/トルエン(2:1)〕*o*-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル 0.27、*p*-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル 0.19。

出発物質として用いた(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -(*p*-プロモフェニル)ナフタレンを含む粗製の生成物は次の如くして製造した。

逆流冷却器及び滴下ロートを備えた容量 25 ㊦のフラスコに、四塩化炭素 5 ㊦中の(4 $\alpha\alpha$ H,

8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -フェニルナフタレン(実施例 1 に従つて製造したもの) 28.4 ㊦及び鉄粉 60 ㊦の混合物をアルゴン雰囲気下で入れ、室温下で四塩化炭素中の臭素の 1*N*溶液 1.15 ㊦で 15 分以内に滴下処理した。添加終了後、混合物を室温下で更に 80 分間加熱し、次いで 10 多チオ硫酸ナトリウム溶液 10 ㊦に注ぎ、クロロホルム各 20 ㊦で 2 回抽出した。有機相を 1*N*水酸化ナトリウム 20 ㊦及び飽和塩化ナトリウム溶液 20 ㊦で洗浄し、炭酸カリウム上で乾燥し、そして脱色した。ガスクロマトグラフ分析により、(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -フェニルナフタレン 12 多、(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -(*p*-プロモフェニル)ナフタレン 5.8 多及び対応するオルト異性体 1.4 多を含有する残った結晶する油(354

㊦)を更に精製せずに本実施例の第一節に述べた方法に用いることができた。Rf値〔ヘキサン〕: 原料物 0.44、生成物 0.51 及び 0.58。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた。

p-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -メテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル: 融点 88.5℃、透明点 72.9℃(モノトロピック)。

p-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -エテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル: 融点 74.5℃、透明点 95.5℃。

p-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル: 融点 77.3℃、透明点 126.5℃。

p-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ブテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル: 融点 61.3℃、透明点 116℃。

p-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ヘプテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル: 融点 78.6℃、透明点 117.5℃。

実施例 3

攪拌機、温度計、逆流冷却器及び滴下ロートを備えた容量 100 ㊦のスルホン化用フラスコにアルゴン雰囲気下にて室温でジオキサン 33 ㊦中の 4'-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-デカヒドロ-6 β -ペンテル-2 α -ナフテル]アセトフェノン(実施例 1 と同様にして製造したもの) 27.0 g を入れ、冷(0~5℃)次亜臭素酸塩溶液(臭素 2.1 ㊦及び 6*N*水酸化ナトリウム 2.1 ㊦から別々に製造したもの) 23.1 ㊦で処理した。数分後、多量の沈降物が分離し、このものを 50℃に加熱した際に突如的に沈降物が増加した。合計 60 分間攪拌した後(次亜臭素酸塩を試験する)、4*N*塩酸約 40 ㊦で pH 値 1~2 に調節し、塩化メ

チレン各100mlで3回抽出した。有機相を更に水各100mlで2回、飽和塩化ナトリウム溶液100mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。粗製の固体生成物(21g)をクロロホルムから結晶させ、無色の小板状晶として p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]安息香酸1.88g(6.5%)を得た。融点137.6℃、透明点302.5℃; R_f 値[クロロホルム/酢酸エテル(1:1)]: 0.23~0.38(長いスポット)。

上記同様にして次の化合物を製造することができた:

p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフチル]安息香酸: 融点142.7℃、透明点312.5℃。

マグネティック攪拌機を備えた容量50mlの丸底

融点71.7℃、透明点124.6℃; R_f 値(8%酢酸エテル/9.7%石油エーテル): 0.33。

出発物質として用いた p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]ベンズアミドは次の如くして製造した:

攪拌機、温度計、還流冷却器及びガス導入口を備えた容量100mlのスルホン化用フラスコ中にアルゴン雰囲気下で、クロロホルム27ml中の実施例3に従って製造した p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]安息香酸1.88g及びトリエチルアミン1.03mlの混合物を0℃でエチルクロロホルム0.75gで処理した。次にこの均質溶液を更に15分間0℃で攪拌し、アンモニアの強い気流を10分間送風させた。これによつて多量の沈降物が直ちに生じた。この混合物を更に1時間攪拌し、その後クロロホルムで250mlの丸底フラスコ中のピリジン2.2mlにアルゴン雰囲気下

にて、 p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]ベンズアミド1.05gを懸濁させ、室温にてベンゼン・スルホニクロライド1.3mlで処理した。この混合物を室温で一夜攪拌し、次に水30g及び2N塩酸30gの混合物に注ぎ、エーテル各100mlで3回抽出した。有機相を2N塩酸50mlで1回、水各100mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。粗製の生成物(9.68g)をシリカゲル上で8%酢酸エテル/9.7%石油エーテルを溶離剤として用いて低圧クロマトグラフ(0.5パール)にかけ、無色の結晶する油(純度9.6%)として p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]ベンゾエトリル9.31g(9.4%)を得た。メタノールから再結晶し、分析的に純物質を得た。

スロにすすぎ入れ、真空下で微細乾固させた。残った固体の残渣を水2.5mlに懸濁させ、伊通し、水で洗浄し、水酸化カリウム上で50℃/12mm Hg下にて一夜乾燥した。無色の粉末として粗製の p -[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]ベンズアミド1.05g(6.5%)が得られ、このものはクロロホルムから1回結晶させた後、融点232~233℃の無色の結晶を生じた。 R_f 値[クロロホルム/酢酸エテル(1:1)]: 溶解物0.23~0.38(長いスポット)、生成物0.28。

実施例2に述べた全てのベンゾエトリルは同様の方法で製造することができた。

実施例 5

前下ロート及び温度計を備えた容量100mlのスルホン化用フラスコにアルゴン通気しながら3℃で、無水メタノール0.32ml及び無水ピリジン

7.5 mlの混合物を入れ、無水ベンゼン10 ml中の
 $p-[(4\alpha\alpha H, 4\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ 安息香酸クロラ
 イド〔実施例3に従つて製造した $p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ 安息香酸24.6 gを塩化チオニ
 ル1.5 ml中で2時間煮沸させ、次いで過剰量の塩
 化チオニルを真空下で除去して得られたもの〕の
 溶液で稀下処理した。液加終了後、混合物を室温
 で一夜放置し、次に氷1.5 g及び濃塩酸1.5 mlの
 混合物に注ぎ、エーテル各50 mlで3回抽出した。
 有機相を氷冷した1N水酸化ナトリウム1.2 mlで
 1回、水各50 mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウ
 ム上で乾燥し、そして蒸餾した。得つた結晶性の
 塊をメタノールから結晶させ、無色の結晶として
 $p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ 安息香酸メチル

エステルを得た。融点50.4℃、透明点111.5
 ℃、 n_D^{20} 値(トルエン)1.043。

またメチルエステルは次の方法に従つて製造す
 ることもできた：

$p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ 安息香酸(実
 施例3に従つて製造したもの)5.1 gをクランプ
 した容積25 mlのフラスコ中のエーテル10 mlに
 溶解し、ジアゾメタンの黄色が戻るまで、室温に
 てジアゾメタン溶液で処理した。次いで、溶媒及
 び過剰量のジアゾメタンを留去し、結晶性残渣を
 メタノールから再結晶させた。無色の結晶として、
 $p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ 安息香酸メチル
 エステル4.0 g(8.7%)が得られた。融点
 50.4℃、透明点111.5℃、 n_D^{20} 値(トルエン)
 1.043。

上記同様の方法で次の化合物を製造することが
 できた：

$p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ 安息香酸プロ
 ピルエステル。融点52.0℃、透明点72.0℃。
 実施例 6

塩化メチレン10 ml中の4'- $[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ アセトフェノン(実施例1と同様にし
 て製造したもの)3.27 g及び3-クロロ過安息
 香酸(約90%)3.83 gの混合物を、容積25
 mlの丸底フラスコ中にてアルゴン雰囲気下で46
 時間、室温にて暗所で攪拌した。次にフラスコの
 内容物を10%チオ硫酸ナトリウム溶液10 mlに
 注ぎ、水相を塩化メチレン各20 mlで2回抽出し
 た。有機相を飽和重炭酸ナトリウム溶液各20 ml
 で2回洗浄し、炭酸カリウム上で乾燥し、そして

蒸餾した。粗製の生成物(3.87 g)をシリカゲ
 ル上で、前離剤として3%酢酸エチル/97%石
 油エーテルの混合液を用いて低圧クロマトグラフ
 (0.4バー)にかけ、無色の結晶性物として、
 $p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ フェニルアセテ
 ート2.52 g(74%)を得た。メタノールから
 簡単な結晶により、分析的に純物質を得た。融点
 56.1℃、透明点102.1℃、 n_D^{20} 値(トルエン)
 1.043、生成物0.43。

上記同様の方法で次の化合物を製造することが
 できた：

$p-[(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)-テカヒドロ-6\beta-ペンチル-2\alpha-ナフチル]$ フェニルプロ
 ピオネート。融点57.7℃、透明点110.0℃。

実施例 7

凝縮冷却器を備えた容積25 mlの丸底フラスコ

中にてアルゴン雰囲気下で、 p -[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]フェノール160 μ 、ヨウ化 α -ブチル0.277 μ 、細かく粉碎した炭酸カリウム276 μ 及びアセトン6 μ を攪拌しながら70時間煮沸させた。次に冷却した混合物を水50 μ に注ぎ、エーテル各50 μ で3回抽出した。有機相を2N水酸化ナトリウム20 μ で1回洗浄し、炭酸カリウム上で乾燥し、そして濃縮した。得られた生成物をメタノールから1回結晶させ、無色の針状晶として、(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-2 α -(p -ブチルオキシフェニル-6 β -ペンチルナフチレン)135 μ (71%)を得た。融点70.2 $^{\circ}$ C、透明点96.0 $^{\circ}$ C、 K_f 値(ヘキサン):0.16。

出発物質として用いた p -[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナ

フチル]フェノールは次の如くして製造した。

還流冷却器を備えた 量25 μ のフラスコ中にアルゴン雰囲気下で、乾燥エーテル2 μ 中の水素化リチウムアルミニウム50 μ を入れ、乾燥エーテル6 μ 中の p -[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]フェニルアセテート(実施例6に従って製造したもの)197 μ の溶液で滴下処理した。次にこの混合物を室温で更に2時間攪拌し、次いでフラスコの内容物を1N硫酸10 μ に注ぎ、水相を分離し、エーテル各20 μ で3回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。無色の結晶として、 p -[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]フェノール165 μ (95%)を得た。融点148~149 $^{\circ}$ C。 K_f 値(10%酢酸エチル/90%石油エーテル):

附録物046、生成物019。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-2 α -(p -プロピルオキシフェニル)-6 β -ペンチルナフチレン。融点82.9 $^{\circ}$ C、透明点89.9 $^{\circ}$ C。
実施例 8

還流冷却器を備えた容量10 μ の丸底フラスコ中で、4'-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-6 β -ペンチル-2 α -ナフチル]バネロフェノン(実施例1に従って製造したもの)258 μ 、ヒドラゾン水和物0.070 μ 、ジエチレングリコール1 μ 及びエタノール1 μ をアルゴン通気しながら還流下で90分間加熱した。次に固体の水酸化カリウム84 μ を加え、この混合物を約15分以内に、エタノールの蒸留に伴い、220 $^{\circ}$ Cに加熱し、この温度に2時間保持した。冷却し

た混合物を水20 μ に採り入れ、石油エーテル各20 μ で3回抽出した。有機相を水各20 μ で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。得られた黄色油(237 μ)をシリカゲルの短いカラムでヘキサンによつてクロマトグラフにかけ、無色の結晶する油として、(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-テカヒドロ-2 α -(p -ペンチルフェニル)-6 β -ペンチルナフチレン205 μ (83%)を得た。メタノールから1回の結晶により、分析的に純物質を得た。融点82.9 $^{\circ}$ C、透明点89.7 $^{\circ}$ C、 K_f 値(ヘキサン):0.52。

またカルボニル基の還元は、式1 α または1 β の化合物における環Aが芳香族である場合、触媒的水素添加によつて行うことができる。

無水エタノール10 μ 中の10%パラジウム/炭素50 μ を容量50 μ のスルホン化用フラスコ中にて常圧及び室温で10分間予備水素添加した。

次に無水エタノール100ml中の4'-[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-6 β -プロピル-2 α -ナフテル]ヘプタノエノン(実施例1に従つて製造したもの)350mgの溶液を加え、この混合物を常圧及び室温で8時間水素添加した。混合物を伊過し、器壁を回転蒸発機で除去し、残った粗製生成物をエーテル50mlに採り入れ、再び伊過し、そして蒸縮した後、結晶する油として(純度98.3%)、(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -ヘプテルフエニル)-6 β -プロピルナフタレン316mg(94%)が得られた。メタノールから更に結晶させ、分析的純物質を得た：融点49.1℃、透明点47.4℃(モノトロピック)； R_f 値(ヘキサン)1.051。

2 α -(p -メチルフエニル)化合物を製造する際に出発物質として必要なアルデヒドは次の如くして得ることができた：

-アカヒドロ-6 β -メンテル-2 α -ナフテル]ベンズアルデヒドを得た：融点55℃、透明点98.8℃。 R_f 値[石油エーテル/酢酸エテル(97:3)]：母植物0.26、生成物0.18。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -エチルフエニル)-6 β -プロピルナフタレン：融点37.2℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -プロピルフエニル)-6 β -プロピルナフタレン：融点31.8℃、透明点44.0℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -メンテルフェニル)-6 β -プロピルナフタレン：融点32.2℃または35.0℃(2種の固体同異変)。透明点45.2℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -

温度計及びマグネティック攪拌機を備えた容量

100mlのスルホン化用フラスコ中にアルゴン雰囲気下にて0℃で、トルエン20ml中の

-(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-6 β -メンテル-2 α -ナフテル]ベンゾニトリル(実施例2または4に従つて製造したもの)518mgの溶液を入れ、内部温度が5℃を超えないようにして、トルエン中の水素化ロイソナフタルアルミニウムの20%溶液1.6mlで処理した。添加終了後、混合物を0℃で30分間及び室温で100分間攪拌し、次に仕込して2*N*硫酸25mlで処理し、クロホルム各100mlで3回抽出した。有機相を水各50mlで2回、飽和塩化ナトリウム溶液50mlで1回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして蒸縮した。定量的に得られた粗製の生成物(純度95%)をヘキサンからくり返し結晶させ、無色の結晶として、 p -[(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)

(p -ヘプテルフエニル)-6 β -プロピルナフタレン：融点49.1℃、透明点47.4℃(モノトロピック)。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -メチルフエニル)-6 β -メンテルナフタレン：融点49.5℃、透明点61.0℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -エチルフエニル)-6 β -メンテルナフタレン：融点27.9℃、透明点46.0℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -プロピルフエニル)-6 β -メンテルナフタレン：融点32.6℃、透明点56.9℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(p -ブチルフエニル)-6 β -メンテルナフタレン：融点34.4℃、透明点48.4℃。

(4 $\alpha\alpha$ H, 8 $\alpha\beta$ H)-アカヒドロ-2 α -(プロピルフエニル)-6 β -ヘプテルナフタレン

ン：融点44.6℃、透明点65.3℃。

実施例 8

(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -[4-(1-ヒドロキシプロピル)シクロヘキシル]ナフタレンを含む粗製の生成物272mgをアセトン10mlに溶解し、25℃で8Nクロム酸H₂CrO₄の過剰量で処理した(橙-黄色が残るまで)。次にこの混合物を更に30分間攪拌し、過剰量の酸化剤をイソプロパノールで分解し、緑色の混合物を水50ml及びエーテル50mlに分配させた。有機相を分離し、エーテル各50mlで2回抽出した。有機相を水各50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。ガスクロマトグラフ分析により、(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ベンチルナフタレン22.6%、シス異性

レン7.5%を含む粗製の生成物が得られた。この粗製の生成物をシリカゲル上で、溶離剤として3%酢酸エチル/97%石油エーテルを用いて低圧クロマトグラフ(0.4バー)によつて分離し、無色の結晶(純度85%)として、(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ベンチルナフタレン207mg(60%)を得た。酢酸エチルから更に結晶し、分析的に純物質を得た：融点95.3℃、透明点147℃、R_f値(3%酢酸エチル/97%石油エーテル)：4'-[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]プロピオフェノン0.28、(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -[4-(1-ヒドロキシプロピル)シクロヘキシル]ナフタレン0.11、(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-2 α -(シス-4-プ

特開昭57-130929(47)

ロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ベンチルナフタレン7.4%を含む有する得られた結晶性の粗製の生成物(26.8%)を、逆流冷却器を備えた容量25mlの丸底フラスコ中の1Nメタノール性水酸化カリウム溶液10mlに懸濁させ、逆流下で一晩加熱した。次にこの混合物を濃縮乾燥させ、残渣を1N塩酸30ml及びエーテル50mlに採り入れた。水相を分離し、エーテル各50mlで3回抽出した。有機相を水各30mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -フェニルナフタレン8.6%、シス異性体5.4%及び(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-6 β -ベンチルナフ

タレン0.33、(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ベンチルナフタレン0.27。

出発物質として用いた(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -[4-(1-ヒドロキシプロピル)シクロヘキシル]ナフタレンを含む粗製の生成物は次の如くして製造した。

エタノール120mlに溶解した4'-[(4 α α H, 8 α β H)-アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナフチル]プロピオフェノン(実施例1と同様にして製造したもの)340mgを5%ロジウム/酸化アルミニウム1.5gの存在下において、25℃及び50バーで22時間水素添加した。触媒を濾過し、溶液を回転蒸発機で濃縮した後、結晶性の粗製の生成物272mgが得られ、このも

のは降層クロマトグラフ及びガスクロマトグラフによれば、出発物質を含まず、主として(4 α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-6 β -ペンチルナフタレンのジアステレオマーアルコールを含んでいた。この粗製の生成物を更に精製せずに続いての酸化に用いた。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ヘプタナフタレン：融点107.5℃、透明点141.2℃。

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)-6 β -ペンチルナフタレン：融点92.5℃、透明点135.2℃。

実施例 10

置換冷却器を備えた容量25mlの丸底フラスコ中で、(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピオニルシクロヘキシル)-6 β -ペンチルナフタレン(実施例9に従って製造したもの)1.3g、ヒドラゼン水和物0.4g、ジエチレングリコール5ml及びエタノール5mlの混合物をアルゴン雰囲気下にて電流下で45分間加熱した。次に固体の水酸化カリウム1.0gを加え、この混合物を、エタノールの蒸留に伴い、約15分以内に220℃に加熱し、この温度に3時間保持した。冷却した混合物を水100mlに採り入れ、石油エーテル各100mlで3回抽出した。有機相を水各100mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。得られた結晶性の粗製の生成物をシリカゲルの短いカラム上でヘキサンによりクロマトグラフ

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-バレリルシクロヘキシル)-6 β -プロピルナフタレン：融点100.4℃、透明点135.2℃。

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-バレリルシクロヘキシル)-6 β -ペンチルナフタレン：融点82.5℃、透明点135.6℃。

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ヘプタノイルシクロヘキシル)-6 β -プロピルナフタレン：融点94.3℃、透明点128.5℃。

にかけ、無色の小板結晶(純度>99%)として、(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-6 β -ペンチルナフタレン1.26g(95%)を得た。アセトンから結晶させて、分析的に純物質を得た：融点75.8℃、透明点135.5℃；R_f値(ヘキサン)：0.64。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-6 β -プロピルナフタレン：融点77.8℃、透明点135.0℃。

(4 α α H, 8 α β H)-デカヒドロ-2 α -(トランス-4-ヘプタノイルシクロヘキシル)-6 β -プロピルナフタレン：融点65.4℃、転移点スメクタイトA-ネマタイト72.8℃；透明点

(4- α H, 8- α H) - テカヒドロ-2 α -
(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) - 6
 β -ペンチルナフタレン; 融点 70.0°C, 転移点
メタクタイタ A - ネマティック 90.5°C, 透明点
140.5°C.

實施例 11

β-アルキルナフタレンを製造することができ
た。

実施例 1-11 と同様の方法において、(4 α - α H, 8 α - β H)-デカヒドロ-2 α -ベンチルナフタレンから出発して、デカリン構造式上にアルキル基をもたぬ化合物（即ち式 I において R¹=水素）を製造することができた。

減圧冷却器を備えた容量 50 ml の丸底フラスコ
中で、アルゴン雰囲気下にて (4 α β H, 8 α α
H) - テカヒプロ - 2 - オキソ - 6 α - フェニル
ナフタレン (実施例 1 に従つて製造したもの)
2.5 g、ヒドラジン水和物 1.5 ml、ジエチレンゲ
リコール 1.5 ml 及びエタノール 1.5 ml の混合物を

アルカノイルオキシまたはアルコキシ基に転化する
ことにより、対応するトランス-4-〔(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-6β-アルキル-2α-ナフテル〕シクロヘキサノカルボン酸、
トランス-4-〔(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-6β-アルキル-2α-ナフテル〕シクロヘキサノカルボエトリアル、トランス-4-〔(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-6β-アルキル-2α-ナフテル〕シクロヘキサノカルボン酸アルキルエステル、トランス-4-〔(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-6β-アルキル-2α-ナフテル〕シクロヘキサノカルボン酸アルキルチオエステル、トランス-4-〔(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-6β-アルキル-2α-ナフテル〕シクロヘキサノアルカノエートまたは
(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-2α-
(トランス-4-アルコキシシクロヘキサノ-)

上記の方法で次の化合物を製造した：

4' - [(4 α H, 8 α H) - テカヒロ
- 2 α -ナフテル]ペレロフェノン; 融点42-

43℃。

p-(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-8 α -ナフタル]ベンゾニトリル；融点52.1℃。

(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -(p-ベンチルフェニル)ナフタレン；融点-2℃。

実施例 13 (出発物質の製造)

容量25mlの丸底フラスコ中にて、塩化メチレン10ml中の(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-6 α -フェニル-2 β -ナレリルナフタレン(実施例1に従つて製造したもの)29.8g及び3-クロロ過安息香酸(約90%)3.3gの混合物をアルゴン雰囲気下で且つ光線を排除しながら、室温で5日間攪拌し、これによつて3-クロロ安息香酸が徐々に分離し始めた。次にフラスコの内容物を10%チオ硫酸ナトリウム溶液10mlに注ぎ、水相を塩化メチレン各20mlで更に2

α H)-デカヒドロ-2-オキシ-6 α -フェニルナフタレン(実施例1に従つて製造したもの)500mgの溶液で滴下処理した。添加終了後、この混合物を更に30分間攪拌し、次に1N硫酸30mlを注意して加えた。水相を分離し、エーテル各50mlで更に2回抽出した。有機相を水各20mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -フェニル-6 β -ヒドロキシナフタレン8.5%及び-6 α -ヒドロキシナフタレン5%からなる無色の結晶4.5g(98%)が得られた。ヘキサンから更に結晶させて純度99.8%で6 β -ヒドロキシ化合物を得た；融点132℃；Rf値(トルエン/酢酸エテル(3:1))；0.18。

(b) 置換冷却器を備えた容量50mlのフラスコ中に、無水ジメトキシエタン10ml中の水素化カ

特開昭57-130929(50)

リウム2gをアルゴン雰囲気下に入れ、無水ジメトキシエタン5ml中の(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -フェニル-6 β -ヒドロキシナフタレン6.6mgの溶液で滴下処理し、次に40℃で30分間攪拌した。ヨウ化ブチル0.4mlの添加後、この混合物を置換下で18時間加熱した。次にフラスコの内容物を水50mlに注ぎ、エーテル各50mlで2回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液50mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。得られた粗製の生成物(120mg)をシリカゲル上で溶離剤としてトルエンを用いて低圧クロマトグラフ(0.4バー)にかけ、無色の結晶として(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -フェニル-6 β -ナフタルオキシナフタレンを得た。メタノールから更に結晶させて分析的に純物質を得た；融点52.4~52.6℃；Rf値(トルエン)；0.42。

実施例 14 (出発物質の製造)

(a) 置換冷却器及び滴下ロートを備えた容量50mlのフラスコ中に、エーテル5ml中の水素化リチウムアルミニウム1.80gをアルゴン雰囲気下に入れて入れ、エーテル10ml中の(4 α H, 8

リウム2gをアルゴン雰囲気下に入れ、無水ジメトキシエタン5ml中の(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -フェニル-6 β -ヒドロキシナフタレン6.6mgの溶液で滴下処理し、次に40℃で30分間攪拌した。ヨウ化ブチル0.4mlの添加後、この混合物を置換下で18時間加熱した。次にフラスコの内容物を水50mlに注ぎ、エーテル各50mlで2回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム溶液50mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。得られた粗製の生成物(120mg)をシリカゲル上で溶離剤としてトルエンを用いて低圧クロマトグラフ(0.4バー)にかけ、無色の結晶として(4 α H, 8 α H)-デカヒドロ-2 α -フェニル-6 β -ナフタルオキシナフタレンを得た。メタノールから更に結晶させて分析的に純物質を得た；融点52.4~52.6℃；Rf値(トルエン)；0.42。

2元部(d)で得られた(4 α H, 8 α H)-
アカヒドロ-2 α -フェニル-8 β -ヒドロキシ
ナフタレンは次の方法で製造することができた:

置換冷却器を備えた容量25mlのフラスコ中に、
乾燥エーテル3ml中の水素化リチウムアルミニウ
ム6.6gをアルゴン雰囲気下に入れ、乾燥エーテ
ル10ml中の(4 α H, 8 α H)-アカヒド
ロ-6 α -フェニル-2 β -ペレルオキシナフタ
レン(実施例13に従つて製造したもの)2.11
gの溶液で滴下処理した。次いでこの混合物を窒
素中で更に2時間攪拌し、次にフラスコの内容物を
2N硫酸20mlに注いだ。水相をエーテル各20
mlで3回抽出した。有機相を飽和塩化ナトリウム
溶液20mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥
し、そして濃縮した。生成物をヘキサンから1回
再結晶し、無色の針状晶として、(4 α H, 8
 α H)-アカヒドロ-2 α -フェニル-8 β -

ヒドロキシナフタレン0.1g(89%)を得た。
融点132.0~132.5℃。R_f値[トルエン/
酢酸エテル(3:1)]: 溶融物0.75。生成物
0.19。

実施例 15 (出発物質の製造)

(a) 滴下ロート、温度計及びテフロン・スキン
による固体物質の添加管を備えた容量550mlの
スルホン化用フラスコ中の1-アチルメチルエー
テル75mlに、-10℃でアルゴン通気しながら、
(メトキシメチル)-トリフェニルホスホニウム
クロライド22.6gを懸濁させ、固体のカリウム
1-ブチレート7.9gで一部づつ処理した。添加
終了後、この混合物を0~5℃で更に30分間攪
拌し、次に濃い棕色の部分的に均質な混合物を1-
ブチルメチルエーテル40ml中の(4 α H, 8
 α H)-アカヒドロ-2-オキソ-6 α -フ
エニルナフタレン(実施例11に従つて製造したも

の、純度95%)10gの溶液で滴下処理した
(10分以内)。この際に内部温度は5℃を超え
るべきではない。添加終了後、黄土色の混合物を
25℃に加熱し、更に1時間攪拌し、これによつ
て再び淡褐色になり始めた。2%重炭酸ナトリウ
ム溶液150mlを加えた後、この混合物を通過し、
次に水相を分離し、エーテル各100mlで更に2
回抽出した。有機相を水100mlで洗浄し、硫酸
マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。半結
晶性の残渣を50℃でヘキサン500mlに懸濁さ
せ、次に-20℃に冷却し、通過によつて沈殿し
たトリフェニルホスフィンオキシドを除去した。
濃縮及び高真空下で乾燥してほとんど無色の油
(純度93%)120gが得られ、このものをテ
トラヒドロフラン/2N塩酸(4:1)中で1時
間還流下で加熱した。冷却した混合物を水100
mlに注ぎ、エーテル各100mlで3回抽出した。

有機相を水各100mlで3回洗浄し、硫酸マグネ
シウム上で乾燥し、そして濃縮した。帯黄色の粘
性油(純度91%)120gが得られ、このものはガスクロマトグラフ及びNMRスペクトルによ
れば、(4 α H, 8 α H)-アカヒドロ-6
 α -フェニル-2 β -ナフタレンカルボキシア
ルデヒド及び-2 α -ナフタレンカルボキシア
ルデヒドの8:2混合物であつた。この物質を更に精
製せずに続いての還元工程に用いた。R_f値[ヘ
キサン/エーテル(3:1)]: エノールエーテ
ル0.38。(4 α H, 8 α H)-アカヒドロ
-6 α -ナフテル-2 β -ナフタレンカルボキシ
アルデヒド0.17。(4 α H, 8 α H)-ア
カヒドロ-6 α -フェニル-2 α -ナフタレンカ
ルボキシアルデヒド0.12。

(b) 温度計及びテフロン・スキンによる固体物
質添加管を備えた容量500mlの丸底フラスコ中

に、0.1Nメタノール性水酸化カリウム溶液150 ml中の上記の粗製のアルデヒド混合物120gの溶液を0℃でアルゴン通気しながら入れ、20分間にわたり個体の水酸化ナトリウム0.95gで一部づつ処理し、白色沈殿物が徐々に生じた。添加終了後、この混合物を0℃で更に20分間攪拌し、次に水200mlを加え、この混合物を塩化メチレン各200mlで3回抽出した。有機相を水各100mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。生じた結晶性の(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-2β-(ヒドロキシメチル)-6α-フェニルナフタレン(1.225g; 純度93%)を更に精製せずに次のトシル化工程に用いた。ヘキサンから1回の結晶化により、純度98.0%のものが得られた; 融点95~98℃; R_f値[トルエン/酢酸エチル(9:1)]:0.21。

母液に濃縮した母液から、結晶性物質2.17gを得ることができ、メタノール45mlから更に結晶させた後、純トシレート1.55gを得た。合計収量1.225g[(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-2-オキソ-6α-フェニルナフタレンを基準にして72.7%]; R_f値[トルエン/酢酸エチル(9:1)]:0.58。

(d) 攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた容量200mlのスルホン化用フラスコ中に、エーテル中のエチルマグネシウムブロマイドの2.14M溶液2.8mlを-60℃でアルゴン雰囲気下にて入れ、無水テトラヒドロフラン20mlで希釈し、無水テトラヒドロフラン中のリチウムテトラクロロタプレートの0.1M溶液6ml、並びに次いで内部温度が-88℃を超えないようにして、無水テトラヒドロフラン20ml中の(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-6α-フェニル-2β-(トシル

(e) 温度計及び滴下ロートを備えた容量100mlの丸底フラスコ中に、ピリジン10ml中の(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-2β-(ヒドロキシメチル)-6α-フェニルナフタレンを含む上記の粗製の生成物1.225gの混合物を0℃でアルゴン通気しながら入れ、ピリジン15ml中のトシルクロライド1.45gの溶液で5分以内に処理した。冷却浴を除去し、この混合物を室温で一晩攪拌した。次に水を加えた混合物を濃硫酸25mlで酸性にし、塩化メチレン各100mlで3回抽出した。有機相を水各100mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。生じた結晶性の塊(1.24g)をメタノール350mlから再結晶し、無色の長い針状晶として、(4αβH, 8ααH)-デカヒドロ-6α-フェニル-2β-(トシルオキシメチル)ナフタレン1.170gを得た; 融点82.0~82.8℃, 100

オキシメチル)ナフタレン7.97gの溶液で処理した。添加終了後、この混合物を-15℃で63時間攪拌し、注意して2N硫酸20mlで処理し、ヘキサン各100mlで3回抽出した。有機相を水各50mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。粗製の生成物をシリカゲルの短いカラムにより、溶離剤としてヘキサンを用いてクロマトグラフにかけ、無色の結晶(純度98.0%)として、(4ααH, 8αβH)-デカヒドロ-6β-プロピル-2α-フェニルナフタレン450g(88%)を得た。メタノールから更に結晶させて分析的に純物質を得た; 融点61.2℃; R_f値(ヘキサン):0.41。

実施例 16

温度計及び滴下ロートを備えたスルホン化用フラスコ中に、ジメチルホルムアミド10ml中の水酸化ナトリウム460mgを室温でアルゴン通気し

ながら入れ、ジメチルホルムアミド100ml中の
(4-α-H, 8-β-H)-デカヒドロ-2α-
(p-ベンチルフェニル)-6β-ヒドロキシナ
フタレン39.2gの溶液で、次にヨウ化セ-ブテ
ル15.2gで処理した。添加終了後、褐-緑色の
不物質混合物を50℃で更に3日間攪拌し、この
ものを注意して水100mlに注ぎ、ヘキサン各
150mlで3回抽出した。有機相を更に水各150
mlで3回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、
そして濃縮した。残渣をシリカゲル上でヘキサン
及び2%エーテル/ヘキサンにより低圧クロマト
グラフにかけ、そしてメタノールから再結晶し、
無色の結晶として、(4-α-H, 8-α-H)-デ
カヒドロ-2α-(p-ベンチルフェニル)-6
β-ナフトルオキシナフタレンを得た；融点37~
38℃；Rf値〔ヘキサン/エーテル(19:1)〕
: 0.23。

ム上で乾燥し、そして濃縮した。褐色油状の残渣
をシリカゲル上で10%酢酸エチル/石油エー
テルを用いて低圧クロマトグラフ(0.5バー)に
かけ、純度94%で黄色油として、(4-β-H,
8-α-H)-デカヒドロ-6α-(p-パレリ
ルフェニル)ナフタレン-2-オン1.13g(83
%)を得た；Rf値〔トルエン/酢酸エチル(3
: 1)〕: 分離物0.45、生成物0.37。

(b) 無水エタノール50mlに溶解した(4-β
H, 8-α-H)-デカヒドロ-6α-(p-パレ
リルフェニル)ナフタレン-2-オン(純度91
%)2.70gをスルホン化用フラスコ中に、予
備水素添加した炭素に担持させた10%パラジウ
ムの存在下において、常圧及び室温で5時間水素
添加した(水素の吸収350ml)。混合物を伊過
しそして濃縮して帯黄色油が得られ、このものを
ジエチルエーテル40mlに溶解し、ジエチルエー

出物質として用いた(4-α-H, 8-β-H)
-デカヒドロ-2α-(p-ベンチルフェニル)
-6β-ヒドロキシナフタレンは次の如くして製
造した：

(a) 滴下ロート、温度計及び固体物質添加管を
備えたスルホン化用フラスコ中に、塩化メチレン
1l中の(4-β-H, 8-α-H)-デカヒドロ-
2-オキソ-6α-フェニルナフタレン(実施例
1に従つて製造したもの)10.0g及びp-パレ
ロイルクロライド2.3mlの混合物を0℃でアルゴ
ン通気しながら入れ、塩化アルミニウム14.6g
で一部づつ処理した。添加終了後(約10分間)、
橙-褐色の混合物を0℃で5分間、次に室温で
18時間攪拌した。次いでフラスコの内容物を注
意して水1lに注ぎ、塩化メチレン各500ml
で2回抽出した。有機相を2N塩酸500mlで1
回、水各500mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウ

ム10ml中の水素化リチウムアルミニウム540
mgの懸濁液に10分以内に滴下した。添加終了後、
混合物を室温で更に30分間攪拌し、注意して2
N硫酸50mlに加え、ジエチルエーテル各50ml
で3回抽出した。有機相を水各50mlで2回洗浄
し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮し
た。半結晶性の残渣(1.9g)をヘキサンから1
回結晶させ、純度95.5%で無色の結晶として、
(4-α-H, 8-β-H)-デカヒドロ-2α-
(p-ベンチルフェニル)-6β-ヒドロキシナ
フタレン4.80gを得た；融点35~38℃、
Rf値〔トルエン/酢酸エチル(3:1)〕:
0.40。

実施例 17

還流冷却器を備えた丸底フラスコ中で、ジメチ
ルホルムアミド100ml中の(4-α-H, 8-β
H)-デカヒドロ-6β-ベンチル-2α-(p

-デカヒドロ- ϵ / δ -メンチル- 2α -(p -メ
ードフエール)ナフトレンは次の如くして製造し
た:

- ヨーロフエニル) ナフタレン 10.8 g 及びシア
 ン化銅(II) 2.6 g の混合物をアルゴン通気しながら
 置流下で 18 時間加熱した。次に冷却した混合物
 を 25% 塩化アンモニウム 70 ml に注ぎ、ヘキサ
 ン各 150 ml で 3 回抽出した。有機相を水各 100
 ml で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、
 せして濃縮した。残液 (7.5 g) をシリカゲル
 上で 3% 酢酸エチル/石油エーテルによつて低圧
 クロマトグラフ (0.5 パール) にかかけ、純度 98.3
 % で無色の結晶として、 p -[(4- α -H, 8- α -
 β -H) - テカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -ナ
 フチル] ベンゾニトリル 7.20 g (91%) を得
 た。アセトン 40 ml から再結晶し、融点 72.8℃
 及び透明点 125.1℃をもつ生成物 6.13 g を得
 た; R_f 値 (3% 酢酸エチル/石油エーテル) :
 0.34。

出発物質として用いた ($4 \alpha \alpha H$, $8 \alpha \beta H$)

%. (4 α -H, 8 α -H) - アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -(p-メロドフエニル)ナフタレン1.89%及び不溶物2.2%を含んでいた。アセトン120mlから結晶させ、純度99.1%で無色の結晶として(4 α -H, 8 α -H) - アカヒドロ-6 β -ベンチル-2 α -(p-メロドフエニル)ナフタレン1.05g (73%)を得た。融点89.3℃; Rf (ヘキサン): 0.45。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

γ -[(4 α H, 8 α β H)-テカヒプロ-
 8 β -メチル-2 α -ナフテル]ベンゾエトリル、
 融点88.5℃、透明点73.0℃(モノトロピツク)。

γ - [(4 α α H , 8 β H) - アカヒドロ -
6 β - エチル - 2 α - ナフチル] ベンゾニトリル ;
融点 74.5°C. 透明点 95.5°C.

p - ((4 α α H , 8 α β H) - テカヒプロ -

(4-α-H, 8-β-H) - アカヒドロ - 6β - メンチル - 2α - フェニルナフタレン (実施例1に従つて製造したもの) 1.00g、ヨウ素酸1.4g、ヨウ素2.6g、酢酸47ml、水13ml、四塩化炭素13ml及び硫酸2mlの混合物を丸底フラスコ中でアルゴン通気しながら煮沸下で18時間加熱した。次いで褐 - 褐色の混合物を10%チオ硫酸ナトリウム溶液50mlに注ぎ、ヘキサン各100mlで3回抽出した。有機相を水各100mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮した。かくして得られた残産(1.225g)はガスクロマトグラフ分析によれば、(4-α-H, 8-β-H) - アカヒドロ - 6β - メンチル - 2α - (p - マードフェニル) ナフタレン7.9

6β-プロピル-2α-ナフチル]ベンゾエトリ
ル；融点77.3℃、透明点126.5℃。

γ -[(4 α H, 8 α H)-アカヒプロ-
 6 β -ブチル-2 α -ナフチル]ベンゾトリル,
 融点 81.3°C、透明点 115°C。

γ -[(4 α , α H, 8 α , β H)-テカヒロ-
 6 β -ヘプタル-2 α -ナフタル]ベンゾニトリ
 ル; 融点78.6°C、透明点117.5°C。

(4 α H, 3 α β H) - アカヒドロ-3 β -
メチル-2 α -(p-メーpfエール)ナフタレ
ン；融点85.1°C。

(4 α H, 8 α H) - テカヒドロ - 6 β -
エチル - 2 α - (p - マーフトフェン) ナフタレ
ン；融点 77.5°C。

(4 α H, 8 α H) - アカヒドロ - 4 β -
プロピル - 2 α - (p- π -ドフエニル) ナフタ
レン: 融点 92.1°C.

第1頁の続き

(4-αH, 8-βH) - アカヒドロ - 6β -
ナタル - 2α - (γ - ヨードフェニル) ナフトレ
ン; 融点 55.0℃。

(4-αH, 8-βH) - アカヒドロ - 6β -
ヘナタル - 2α - (γ - ヨードフェニル) ナフト
レン; 融点 57.4℃。

特許出願人 エフ・ホフマン-ラ・ロシュ・ウント・
コンパニー・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

⑤Int. Cl.³

C 07 C 61/135
61/29
62/12
63/49
65/26
69/753
69/757
69/76
69/96
121/46
121/60
121/75
153/07

C 09 K 3/34

識別記号

庁内整理番号

7188-4H
7188-4H
7188-4H
6526-4H
6526-4H
7055-4H
7055-4H
7055-4H
7055-4H
7731-4H
7731-4H
7731-4H
7142-4H
7229-4H

優先権主張 ②1981年8月26日③スイス(C
H)④5513/81-0

⑦発明者 クノ・シュライヒ

スイス国8125ツオリカーベルク

・ラングバットシュトラッセ51